

# 石墨烯改性有机膨润土吸附性能及其动力学

邢奕<sup>1,2)</sup>, 刘敏<sup>1)</sup>, 洪晨<sup>1,3)✉</sup>, 张莹莹<sup>1)</sup>, 王康<sup>1)</sup>, 赵晓明<sup>1)</sup>, 田星强<sup>1)</sup>

1) 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083 2) 工业典型污染物资源化处理北京市重点实验室, 北京 100083

3) 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085

✉ 通信作者, E-mail: hongchen000@126.com

**摘要** 为提高有机膨润土的吸附性能, 采用微波合成法, 以石墨烯对有机膨润土进行改性, 制备一种吸附效果好且回收效率高的新型石墨烯改性有机膨润土复合材料, 研究其结构和吸附性能, 探讨新吸附材料的作用机理。通过扫描电镜、红外光谱和 X 射线衍射对有机膨润土及石墨烯改性有机膨润土进行表征, 并将其用于水中腐殖酸的吸附。结果表明: 石墨烯与有机膨润土均匀复合, 有机膨润土的层间距由 1.37 nm 增大至 2.68 nm; 当温度为 25 °C、pH 值为 6、吸附剂的用量为 5 g·L<sup>-1</sup> 及吸附时间为 1 h 时, 溶液中腐殖酸的去除率达到 95.52%; 石墨烯改性有机膨润土对腐殖酸的吸附等温线符合 Langmuir 模型和准二级动力学模型, 最大理论吸附量为 52.08 mg·g<sup>-1</sup>, 且为放热反应。利用 0.1 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 溶液对石墨烯改性有机膨润土进行解吸再生, 5 次再生后其对腐殖酸的去除率为 86.3%。

**关键词** 石墨烯; 膨润土; 吸附动力学; 腐殖酸; 水处理

**分类号** X703.1

## Adsorption performance and kinetics of organobentonite modified with graphene

XING Yi<sup>1,2)</sup>, LIU Min<sup>1)</sup>, HONG Chen<sup>1,3)✉</sup>, ZHANG Ying-ying<sup>1)</sup>, WANG Kang<sup>1)</sup>, ZHAO Xiao-ming<sup>1)</sup>, TIAN Xing-qiang<sup>1)</sup>

1) School of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) Beijing Key Laboratory of Resource-oriented Treatment of Industrial Pollutants, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

3) Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy Science Beijing 100085, China

✉ Corresponding author, E-mail: hongchen000@126.com

**ABSTRACT** A kind of novel modified organobentonite composite owning good adsorption effect and high recovery efficiency was made to improve the adsorption property of organobentonite. Graphene was chosen to modify organobentonite. The modifying process was conducted by microwave irradiation. The structure and adsorption properties of the adsorption material were studied and the mechanism of action was discussed. Organobentonite and the modified organobentonite were used to adsorb humic acid from water after being characterized by scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectrometry and X-ray diffraction analysis. It is found that graphene and organobentonite composite uniformly and the basal spacing increases from 1.37 to 2.68 nm. The humic acid removal rate reaches 95.52% under the conditions of the temperature of 25 °C, the pH value of 6, the composite dosage of 5 g·L<sup>-1</sup> and the adsorption time of 1 h. The adsorption data fits well the Langmuir isotherm model and the pseudo-second-order model, the maximum theoretical adsorption capacity of the composite is 52.08 mg·g<sup>-1</sup>, and the adsorption is an exothermic process. The graphene modified organobentonite can be regenerated with NaOH, and the regeneration efficiency reaches 86% after the fifth regeneration when the NaOH concentration is 0.1 mol·L<sup>-1</sup>.

**KEY WORDS** graphene; bentonite; adsorption kinetics; humic acid; water treatment

腐殖酸由动植物残体通过复杂的生物或化学作用 形成的一类天然水溶性高分子物质, 占生态体系总有

收稿日期: 2015-05-22

基金项目: 北京市科技新星计划资助项目( Z111106054511043); 广东省-教育部产学研结合项目( 2012B091000118)

机质的 50% ~ 80%<sup>[1]</sup>。腐殖酸易与饮用水氯消毒剂反应,产生三氯甲烷、氯代乙酸、氯代酚等副产物,对人有“致癌、致畸、致突变”的作用<sup>[1-2]</sup>。因此,如何有效处理水中腐殖酸已经引起人们的关注。目前,去除水中腐殖酸的常用方法有膜滤法、化学氧化法、混凝法和吸附法<sup>[3]</sup>,其中吸附法以其操作简单、成本低、处理量大等优势,成为处理腐殖酸的理想方法。

石墨烯是由单原子层的碳原子,经过  $sp^2$  杂化形成的二维原子晶体。石墨烯具有力学强度高、化学性质稳定、比表面积大等突出优点,在水处理方面有较好应用前景<sup>[4-5]</sup>。石墨烯单层平面结构使其表现出明显的憎水性,同时片层之间的范德华力的作用容易导致其重新堆积形成石墨,难溶于水<sup>[6]</sup>。因此,发展易溶性的复合材料,是新型石墨烯材料的研究方向。Hao 等<sup>[7]</sup>利用  $SiO_2$ /石墨烯复合物吸附处理水中  $Pb^{2+}$  离子,复合物对于  $Pb^{2+}$  离子的去除选择性高且效果好,吸附容量远高于纯的  $SiO_2$ ; Cheng 等<sup>[8]</sup>利用壳聚糖石墨烯复合材料处理染料 Reactive Black 5 ( $RB_5$ ),复合材料较大的比表面积和独特的介孔结构增强了对  $RB_5$  的去除; Guo 等<sup>[9]</sup>制备的铁纳米颗粒/石墨烯复合材料对染料甲基蓝有较强的脱色能力。近年来,在国内外学者进行的石墨烯复合材料的吸附研究中,关于将石墨烯与矿物黏土进行复合来处理水中污染物的研究较少。膨润土作为矿物黏土具有大的比表面积和离子交换性,利用季铵盐阳离子表面活性剂对其改性后的有机膨润土,对水中有机污染物有一定的吸附作用<sup>[10-11]</sup>。石墨烯和有机膨润土复合制备新型吸附材料可能进一步增大有机膨润土的层间距和比表面积,并解决石墨烯在水中易团聚的问题。同时,两种吸附剂的复合可能产生吸附的协同作用,与单一吸附剂相比复合材料的选择吸附性会增强,对污染物的吸附量也会大大提高。

本研究通过微波合成法,以石墨烯对有机膨润土进行改性,制备一种新型吸附材料,通过扫描电镜、红外光谱和 X 射线衍射对石墨烯改性有机膨润土的结构进行表征。然后将石墨烯改性有机膨润土用于对水中腐殖酸的吸附,考察 pH 值、吸附剂浓度、吸附时间及温度等因素对腐殖酸吸附的影响。研究复合材料对腐殖酸的吸附动力学模型、吸附等温线模型及复合材料的解吸再生效率,为进一步研究石墨烯改性有机膨润土在水处理方面的应用提供一定的理论依据。

## 1 实验

### 1.1 试剂制备

钠基膨润土(辽宁海贝膨润土有限公司),未经酸、碱等洗涤活化,粒径低于  $74\ \mu m$ ,阳离子交换容量(CEC)为  $0.562\ mmol \cdot g^{-1}$ ; 石墨粉(青岛东凯石墨科技

有限公司);十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)(厦门市先端科技有限公司),纯度 90% 以上;腐殖酸(江西萍乡市红安源腐殖酸有限公司);其他试剂均为分析纯。

有机膨润土的制备:将 10.0 g 钠基膨润土与 2.2 g 十六烷基三甲基溴化铵投入到装有 100 mL 去离子水的锥形瓶中,于  $70\ ^\circ C$  水浴加热,以  $250\ r \cdot min^{-1}$  的转速搅拌 3 h,反应完毕,将产物进行过滤,用去离子水多次清洗,  $105\ ^\circ C$  烘干,研磨成粉状,干燥待用。

石墨烯改性有机膨润土的制备:石墨烯的制备是采用改进的 Hummers 方法,首先制备氧化石墨,然后用水合肼将氧化石墨还原,得到粉末状的石墨烯<sup>[12-13]</sup>。将 0.1 g 石墨烯投入到装有 100 mL 去离子水的锥形瓶中,超声 3 h 使其分散均匀。然后将 10.0 g 有机膨润土加入到石墨烯分散液中,置于微波反应器中,振荡反应 60 min。反应完毕,将产物进行过滤,用去离子水多次清洗,  $105\ ^\circ C$  烘干,研磨成粉状,干燥待用。

腐殖酸储备液的配制:称取 200 mg 腐殖酸粉末溶解到 1 L 去离子水中,边加热边搅拌,磁力搅拌 24 h 后,用  $0.45\ \mu m$  滤膜过滤,得到质量浓度约为  $200\ mg \cdot L^{-1}$  的腐殖酸溶液,避光保存。腐殖酸溶液的各指标均值分别为:COD  $850\ mg \cdot L^{-1}$ , BOD  $126\ mg \cdot L^{-1}$ , pH 5.27,呈棕褐色,色度约为 90 倍。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 吸附实验

在 200 mL 具塞锥形瓶中,加入 100 mL 一定浓度的腐殖酸溶液,将定量的有机膨润土和石墨烯改性有机膨润土分别投入到腐殖酸溶液中,于特定温度的恒温振荡器内以  $150\ r \cdot min^{-1}$  的速率振荡一段时间,取出样品,离心,取上清液过  $0.45\ \mu m$  滤膜,用紫外分光光度计测定腐殖酸的吸光度,根据下列公式计算腐殖酸的去除率  $R$  和平衡吸附量  $q_e$ :

$$R = \frac{(c_0 - c_e)}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) \times V}{m} \quad (2)$$

式中:  $R$  是吸附剂对腐殖酸的去除率;  $q_e$  为吸附剂的平衡吸附量,  $mg \cdot g^{-1}$ ;  $c_e$  为溶液中腐殖酸的平衡质量浓度,  $mg \cdot L^{-1}$ ;  $c_0$  为腐殖酸的初始质量浓度,  $mg \cdot L^{-1}$ ;  $V$  为溶液的体积, L;  $m$  为吸附剂的质量, g。

#### 1.2.2 解吸再生实验

将吸附后的石墨烯改性有机膨润土进行离心分离 ( $5000\ r \cdot min^{-1}$ , 5 min),然后置于装有一定浓度 NaOH 溶液的锥形瓶中,在恒温振荡器的作用下进行解吸 24 h,用去离子水多次洗涤,直至洗脱的溶液中不能检测出腐殖酸,  $105\ ^\circ C$  烘干,研磨成粉状,干燥待用。将再生的吸附剂进行再吸附实验,循环多次,考察其再生性能。

### 1.3 主要仪器

微波合成萃取反应仪(JX-1A, 上海拓赫机电科技有限公司); 比表面积测定仪(SA608, 天津赛多利仪器有限公司); 扫描电镜(JSM-6510A, 日本电子 Jeol); X 射线衍射仪(DMAX-RB, 日本理学 Rigaku); 傅里叶变换红外光谱仪(NEXUS-670, 美国尼高力 Nicolet); TOC 测定仪(2400, 上海珀金埃尔默仪器有限公司); 多功能数控消解仪(DIS-1A, 深圳昌鸿科技有限公司); 紫外可见分光光度计(UV-2000, 上海尤尼柯仪器有限公司); 便携式 pH 测试仪(PHB-3, 上海三信仪表厂); 恒温振荡器(NRY-100B, 厦门碧析仪器有限公司)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表征分析

#### 2.1.1 官能团

石墨烯对有机膨润土改性前后的官能团变化如图 1 所示。在有机膨润土的红外光谱中  $3632\text{ cm}^{-1}$  处的峰属于蒙脱石结构单元层内的一OH 伸缩振动;  $3427\text{ cm}^{-1}$  处较宽的峰属于层间水的一OH 伸缩振动;  $2922\text{ cm}^{-1}$  处的峰属于 $-\text{CH}_2$  不对称伸缩振动;  $2851\text{ cm}^{-1}$  处的峰属于 C—H 对称伸缩振动;  $1045\text{ cm}^{-1}$  处较强的峰属于 Si—O 伸缩振动;  $797\text{ cm}^{-1}$  处的峰属于 Al—O 弯曲振动<sup>[14]</sup>。有机膨润土在  $500 \sim 4000\text{ cm}^{-1}$  范围内的特征峰, 在石墨烯改性有机膨润土的红外光谱中都能找到, 说明复合材料的主要成分是有机膨润土。对比有机膨润土, 在石墨烯改性有机膨润土的红外光谱中可以看出在  $1554\text{ cm}^{-1}$  处出现明显的 N—H 弯曲振动峰, 这是石墨烯中羧基与季铵盐离子形成的酰胺键, 表明石墨烯成功与有机膨润土复合。此外, 在  $3427\text{ cm}^{-1}$  处属于层间水的一OH 伸缩振动特征峰强度明显减弱, 表明石墨烯改性有机膨润土的亲水性减弱, 疏水性增强, 这对于有机物腐殖酸的吸附有一定的促进作用。

#### 2.1.2 层间距及比表面积

有机膨润土与石墨烯改性有机膨润土的 X 射线衍射分析如图 2 所示。图谱中 001 峰通常是用来作为膨润土主要成分蒙脱石的结构判定峰, 根据 Bragg 方程可以计算出样品在 001 峰处对应的层间距  $d_{001}$ <sup>[15]</sup>。由图 2 可以看出有机膨润土在  $2\theta = 5.5^\circ \sim 7^\circ$  间有明显的 001 峰, 经过复合后石墨烯改性有机膨润土的 001 峰向小角度方向移动, 根据  $2\theta$  计算出复合材料的层间距为  $2.68\text{ nm}$ , 而有机膨润土的层间距为  $1.37\text{ nm}$ , 说明石墨烯与有机膨润土复合可能会形成更大的孔隙结构, 使其层间距变大。本研究中有有机膨润土的吸附机理主要为腐殖酸在长碳链疏水介质中的分配。这是因为进入膨润土内十六烷基三甲基铵阳离子的非极性长烷基脂肪链能在膨润土层间构成有机相分

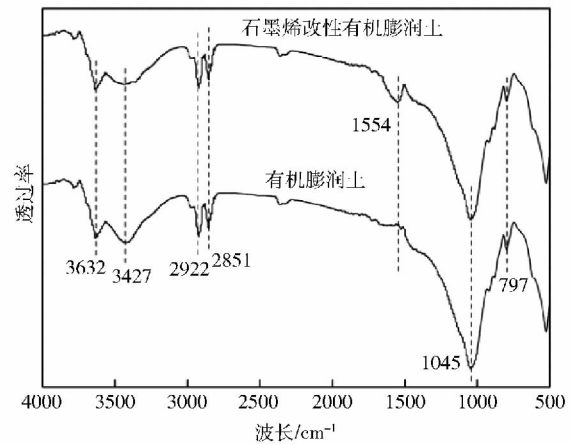


图 1 有机膨润土与石墨烯改性有机膨润土的红外光谱

Fig.1 FTIR spectra of organobentonite and the graphene modified organobentonite

配介质, 使有机物腐殖酸能“溶解”在由十六烷基三甲基溴化铵形成的长碳链疏水有机相中<sup>[16]</sup>, 当比表面积较大的石墨烯与有机膨润土复合后, 复合材料的层间距进一步增大, 其层间可容纳更多的有机污染物, 从而更有利于腐殖酸从水相转移到膨润土层间的有机相而被吸附, 因此石墨烯改性有机膨润土对水中腐殖酸的强吸附能力是源于分配作用和层间距的增大。另外, 利用 BET 氮气吸附法测定有机膨润土和石墨烯改性有机膨润土吸附剂的比表面积分别为  $9.36\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  和  $12.98\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。与有机膨润土相比, 石墨烯改性有机膨润土的比表面积增大, 这可能是因为将比表面积较大的石墨烯与有机膨润土复合时, 由于石墨烯与有机阳离子相互作用, 扩大了有机膨润土的层间孔隙, 从而比表面积增大。

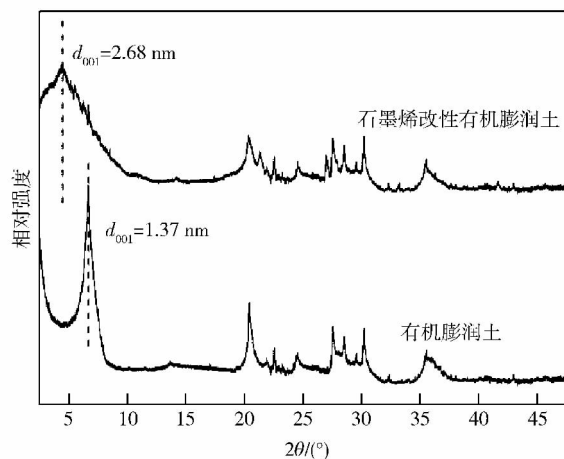


图 2 有机膨润土与石墨烯改性有机膨润土的 X 射线衍射图

Fig.2 XRD images of organobentonite and the graphene modified organobentonite

#### 2.1.3 形貌特征

有机膨润土和石墨烯改性有机膨润土的微观形貌

如图 3 所示。由图可以观察到有机膨润土呈块状的晶体群,表面平滑紧实;而采用微波合成法制备的石墨烯改性有机膨润土的表面则形成微量卷曲的片状,层次分明,且无明显团聚现象。这可能是由于比表面积较大的石墨烯进入有机膨润土层间,使得有机膨润土无论是表层还是内部结构都有一定的剥离,这不仅克服

了石墨烯的团聚行为,还使有机膨润土由原来相对紧密的结构变成蓬松状态,层间的距离变大,空隙也明显变大,这些改变有利于吸附的进行。扫描电镜形貌的变化说明石墨烯进入有机膨润土层间,与 X 射线衍射分析结果相一致。

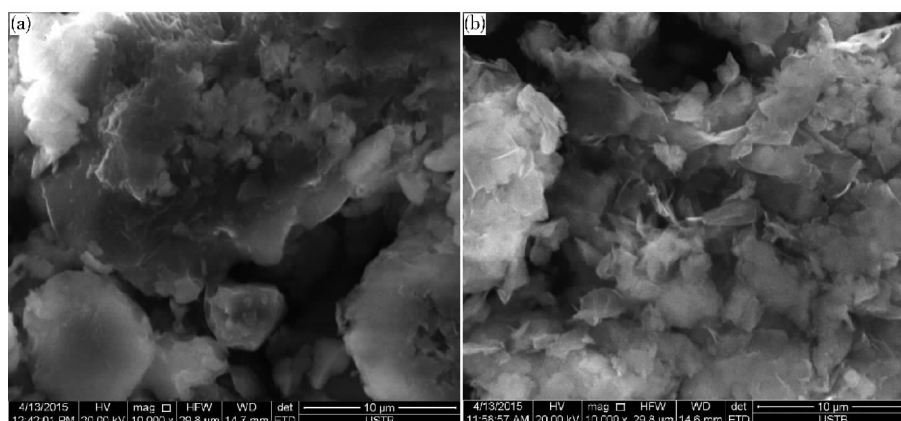


图 3 有机膨润土 (a) 与石墨烯改性有机膨润土 (b) 的扫描电镜照片

Fig. 3 SEM images of organobentonite (a) and the graphene modified organobentonite (b)

## 2.2 对腐殖酸的吸附

### 2.2.1 pH 值的影响

pH 值是影响吸附作用的主要因素之一,当溶液的 pH 值变化时,吸附质的溶解度和吸附剂表面电荷也会发生一定的改变。在温度为 25 °C,吸附剂的用量为  $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,腐殖酸溶液的初始浓度为  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,吸附时间为 1 h 的条件下,溶液 pH 值对有机膨润土和石墨烯改性有机膨润土去除腐殖酸的影响如图 4 所示。pH 值对有机膨润土吸附腐殖酸的影响不大,去除率保持在 55% 左右。石墨烯改性有机膨润土对腐殖酸的吸附在 pH 值为 6 时效果较好,去除率能达到 95.52%。复合材料对腐殖酸的去除率在强酸性条件和强碱性条件下均有所下降。这是因为当 pH 值较小时,改性有机膨润土层间的有机改性剂的季铵离子容易与溶液中

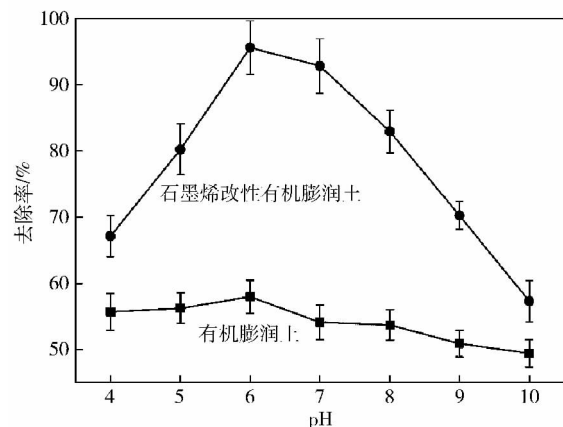


图 4 初始 pH 对有吸附腐殖酸的影响

Fig. 4 Effect of initial pH value on the adsorption of humic acid

氢离子发生交换,导致对腐殖酸的吸附能力下降。当在碱性条件下,随着 pH 值增大,腐殖酸解离会产生更多的负离子,此时溶液中的  $\text{OH}^{-}$  也会增多,大量的  $\text{OH}^{-}$  与腐殖酸产生竞争吸附,导致去除率降低。

### 2.2.2 吸附剂用量的影响

在温度为 25 °C,腐殖酸溶液的初始质量浓度为  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,吸附时间为 1 h,溶液 pH 值为 6 的条件下,吸附剂投加量对有机膨润土和石墨烯改性有机膨润土去除腐殖酸的影响如图 5 所示。有机膨润土和石墨烯改性有机膨润土对腐殖酸的去除率均随着吸附剂投加量的增加而增加;在相同投加量的情况下,石墨烯改性有机膨润土的对腐殖酸的去除效果要明显优于膨润土。当石墨烯改性有机膨润土的投加量为  $0.5 \text{ g}$  时,去除率达到 95% 以上,再增加吸附剂投加量时去除率变化不明显,说明在其他条件不变的情况下,增加吸附剂的用量,活性吸附点位数量显著增加,可以提高吸附去除率。但是,当吸附剂的投加量增大到一定程度后,吸附剂对腐殖酸的吸附达到平衡,吸附剂的利用率会下降。综合考虑去除率、单位吸附量及实际应用成本等因素,本实验选取石墨烯改性有机膨润土的最佳用量是  $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

### 2.2.3 反应时间的影响

在温度为 25 °C,腐殖酸溶液的初始质量浓度分别为 100、200 和  $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,吸附剂的用量为  $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,溶液 pH 值为 6 的条件下,反应时间对有机膨润土和石墨烯改性有机膨润土去除腐殖酸的影响如图 6 所示。在相同浓度下,有机膨润土与石墨烯改性有机膨润土

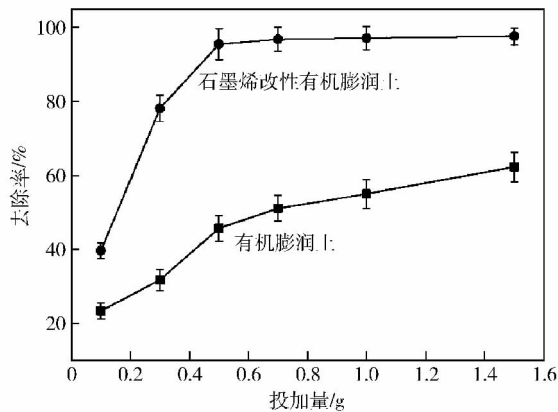


图5 吸附剂投加量对吸附腐殖酸的影响

Fig. 5 Effect of the amount of adsorbents on the adsorption of humic acid

的时间曲线大致相似,将复合材料加入到不同浓度的腐殖酸溶液中,时间曲线也是相似的,说明腐殖酸初始浓度对反应速率的影响极小。两种吸附剂在前20 min内,吸附速率非常快,在60 min基本达到吸附平衡,平衡吸附量随初始浓度的增加而增加。这是因为腐殖酸溶液初始浓度增加,液相传质阻力会降低,故石墨烯改性有机膨润土对腐殖酸的平衡吸附量及吸附速率都增加。

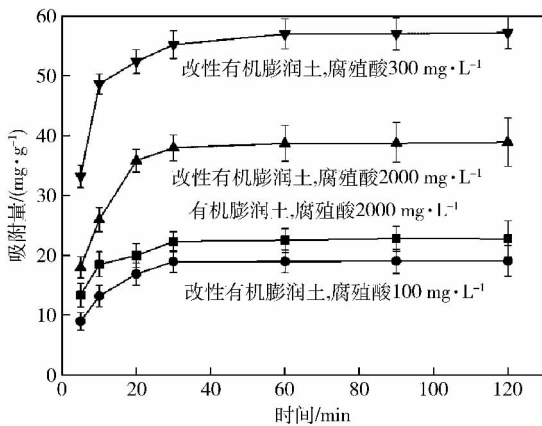


图6 反应时间对吸附腐殖酸的影响

Fig. 6 Effect of contact time on the adsorption of humic acid

## 2.2.4 温度的影响

在腐殖酸溶液的初始质量浓度分别为100、150、200、250、300 mg·L<sup>-1</sup>,吸附剂的用量为5 g·L<sup>-1</sup>,溶液pH值为6,反应温度分别为25、40和55℃的条件下,反应温度对石墨烯改性有机膨润土去除腐殖酸的影响如图7所示。随着温度的升高,石墨烯改性有机膨润土对腐殖酸的吸附量逐渐减小。这说明吸附剂对腐殖酸的吸附是放热反应,温度的升高反而会抑制吸附过程的进行。根据上述的分析及结合实际应用成本及操作方面的考虑,实验最佳的反应温度为25℃。

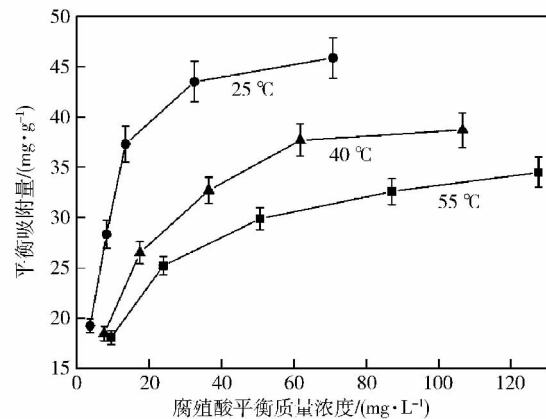


图7 温度对石墨烯改性有机膨润土吸附腐殖酸的影响

Fig. 7 Effect of temperature on the adsorption of humic acid onto the graphene modified organobentonite

## 2.3 吸附行为分析

### 2.3.1 吸附动力学

为了探究石墨烯改性有机膨润土的吸附行为,本研究采用准一级和准二级2种动力学模型对石墨烯改性有机膨润土的吸附动力学进行研究。

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303} t, \quad (3)$$

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

式(3)和式(4)分别为准一级动力学方程和准二级动力学方程。式中: $t$ 为吸附时间, min;  $q_t$ 为 $t$ 时刻的吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $k_1$ 和 $k_2$ 分别为准一级和准二级吸附速率常数<sup>[17]</sup>。将石墨烯改性有机膨润土对腐殖酸的吸附结果按照上述方程分别作线性回归,得到准一级和准二级动力学模型相关参数,结果如表1所示。表1中 $k_1$ 值由图8(a)中 $\lg(q_e - q_t)$ 与 $t$ 经线性拟合得到, $k_2$ 值由图8(b)中 $t/q_t$ 与 $t$ 经线性拟合得到。由表1中相关系数( $R^2$ )得出,石墨烯改性有机膨润土吸附腐殖酸的准二级动力学模型对实验数据的拟合较为理想,且根据准二级反应动力学计算得出的 $q_{e, \text{cal}}$ 更接近实验值 $q_{e, \text{exp}}$ ,因此石墨烯改性有机膨润土吸附腐殖酸的动力学行为更符合准二级动力学模型。

### 2.3.2 吸附等温线

石墨烯改性有机膨润土对腐殖酸的吸附是一个动态平衡的过程,因此为了探讨复合材料吸附过程的规律,采用最为普遍的描述化学吸附行为的Langmuir等温模型和Freundlich等温模型,如式(5)和式(6)所示。

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} + \frac{c_e}{q_m}, \quad (5)$$

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln c_e. \quad (6)$$

式中: $q_m$ 为平衡时最大吸附容量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $k_L$ 为与吸附平衡相关的常数,  $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ;  $k_F$ 为Freundlich吸附平衡常

表 1 石墨烯改性有机膨润土吸附腐殖酸的准一级动力学和准二级动力学参数

Table 1 Calculated kinetic parameters for pseudo first-order and second-order kinetic models for the adsorption of humic acid onto the graphene modified organobentonite

腐殖酸初始质量 浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	$q_{e,exp}/$ (mg·g <sup>-1</sup> )	准一级动力学			准二级动力学		
		$k_1/\text{min}^{-1}$	$q_{e,cal}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$R^2$	$k_2/\text{min}^{-1}$	$q_{e,cal}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$R^2$
100	19.11	0.0373	6.3095	0.2766	0.0027	19.9601	0.9931
200	38.89	0.0345	14.1546	0.2971	0.0070	38.9105	0.9915
300	57.21	0.0317	16.5615	0.2744	0.0080	57.1428	0.9967

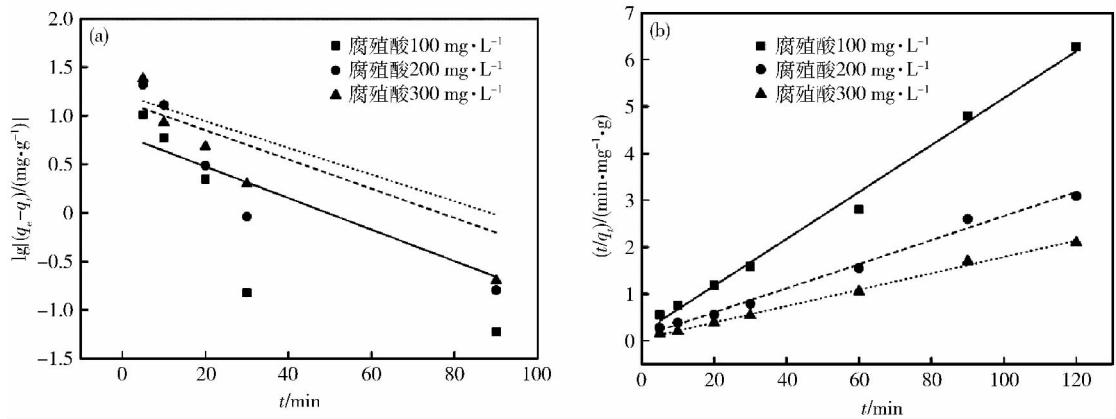


图 8 石墨烯改性有机膨润土对腐殖酸吸附的准一级动力学 (a) 和准二级动力学 (b) 拟合曲线

Fig. 8 Simulated curves of the first-order plot (a) and second-order plot (b) for the adsorption of humic acid onto the graphene modified organobentonite

数; $n$ 为 Freundlich 模型常数<sup>[18-19]</sup>。应用 Langmuir 等温方程和 Freundlich 等温方程分别对石墨烯改性有机膨润土吸附腐殖酸的数据进行拟合,结果如表 2 所示。表 2 中  $k_L$  值由图 9 (a) 中  $1/q_e$  与  $1/c_e$  经线性拟合得到,  $k_F$  值由图 9 (b) 中  $\ln q_e$  与  $\ln c_e$  经线性拟合得到。由表 2 可知,在相同温度下,Langmuir 模型的相关系数

( $R^2$ ) 均大于 Freundlich,表明复合材料对腐殖酸的吸附行为更符合 Langmuir 等温模型,同时也说明石墨烯改性有机膨润土主要是以单分子层对腐殖酸进行吸附的,且属于相同类型的吸附位。随着温度升高,复合材料的最大理论吸附量逐渐下降,表明吸附反应的为放热反应。

表 2 石墨烯改性有机膨润土对腐殖酸吸附的 Langmuir 方程和 Freundlich 方程拟合参数

Table 2 Isotherm constants and regression data of the Langmuir and Freundlich isothermal equations for the adsorption of humic acid onto the graphene modified organobentonite

温度/℃	Langmuir			Freundlich		
	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	$R^2$	$k_F$	$n$	$R^2$
25	52.08	0.1527	0.9927	10.8960	4.0600	0.9659
40	42.37	0.1002	0.9971	11.0331	3.4867	0.9472
55	36.10	0.1035	0.9964	14.7140	3.3921	0.8813

2.4 解吸再生研究

吸附剂在实际应用中需要考虑的首要问题是其经济性能。经济性能不仅与吸附剂的吸附能力有关,而且与吸附剂的再生性能有着重要的关系。为考察 NaOH 溶液的浓度对腐殖酸解吸率的影响,本研究采用不同浓度的 NaOH 溶液对吸附后的石墨烯改性有机膨润土进行解吸附,结果如图 10 所示。随着 NaOH 溶液的浓度由  $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  增至  $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,腐殖酸的解吸率相应地由 72.3% 增至 94.6%。这是因

为当 NaOH 溶液的浓度较小时,氧化石墨烯改性有机膨润土上的腐殖酸不能被充分解吸;当 NaOH 溶液的浓度较大时,溶液中  $\text{OH}^{-1}$  与腐殖酸会竞争吸附剂上的吸附位点,有利于将吸附剂上腐殖酸释放到溶液中,从而增大腐殖酸的解吸率;当 NaOH 溶液浓度增大至一定程度时,吸附剂的解吸已处于平衡状态,腐殖酸的解吸率会保持在稳定范围内。为了充分发挥吸附剂的再生性能,本研究选用  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 溶液对吸附后的石墨烯改性有机膨润土进行解吸附。将再生的石

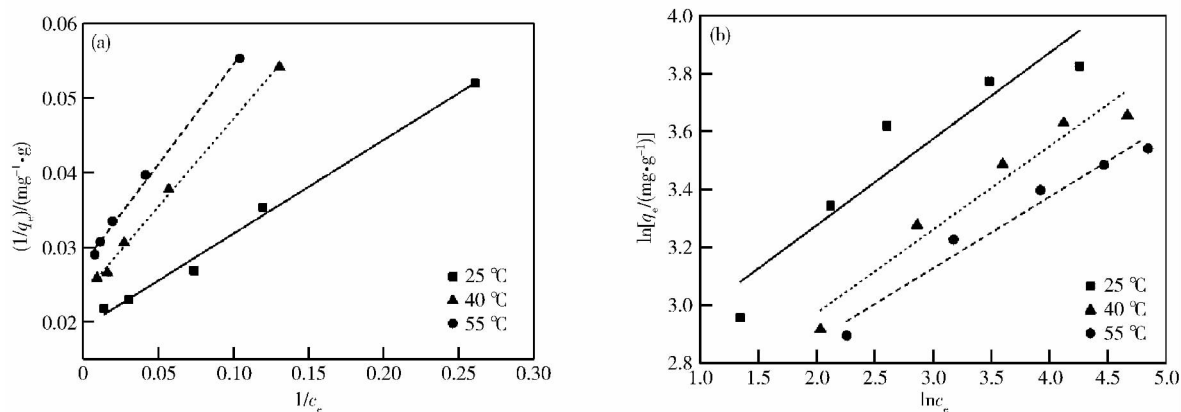


图9 石墨烯改性有机膨润土对腐殖酸吸附的 Langmuir 方程 (a) 和 Freundlich 方程 (b) 拟合曲线

Fig. 9 Simulated curves of the Langmuir (a) and Freundlich (b) isothermal equations for the adsorption of humic acid onto the graphene modified organobentonite

石墨烯有机膨润土复合材料在腐殖酸溶液的初始质量浓度为  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 吸附剂的用量为  $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 溶液 pH 值为 6, 吸附时间为 1 h, 反应温度为  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  的条件下进行吸附实验, 重复上述实验, 结果如图 11 所示。随着解吸附次数的增加, 石墨烯改性有机膨润土对腐殖酸的去除效率有所下降。这可能是因为解吸过程中有部分吸附剂的损失所致。吸附剂经过 5 次再生后其去除率为 86.3%, 说明石墨烯改性有机膨润土的稳定性较好, 有着较高的重复使用率, 可被重复用来吸附水中腐殖酸。

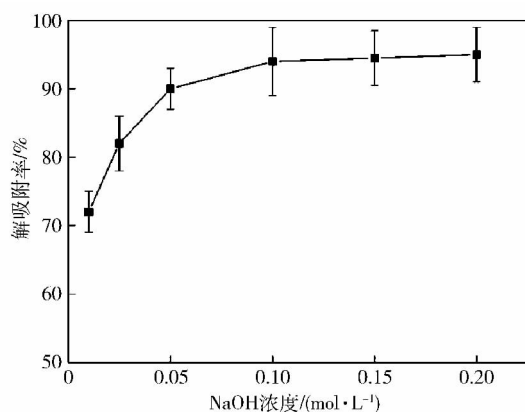


图10 NaOH 浓度对石墨烯改性有机膨润土解吸附腐殖酸的影响

Fig. 10 Effect of NaOH concentration on the desorption of humic acid onto the graphene modified organobentonite

### 3 结论

(1) 石墨烯可与有机膨润土有效结合形成石墨烯改性有机膨润土。经石墨烯改性后的有机膨润土结构更加蓬松, 其官能团中出现酰胺键, 层间距和比表面积进一步增大, 有助于石墨烯改性有机膨润土复合材料吸附性能的提高。

(2) 石墨烯改性有机膨润土对腐殖酸有良好的吸

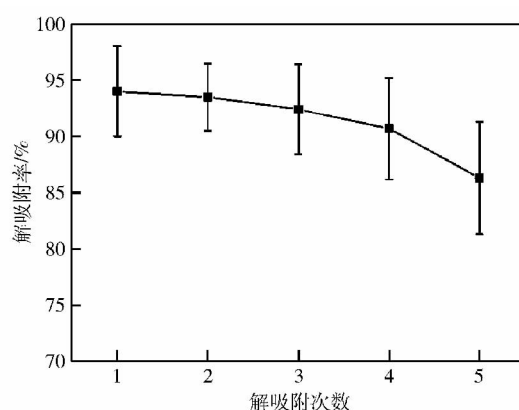


图11 解吸次数与氧化石墨烯改性有机膨润土对腐殖酸吸附性能的关系

Fig. 11 Relationship between desorption times and the adsorption of humic acid onto the graphene modified organobentonite

附性能。最优吸附条件: 温度为  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , pH 值为 6, 吸附剂用量为  $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 吸附时间为 1 h。在最优吸附条件下石墨烯改性有机膨润土对初始质量浓度为  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  腐殖酸溶液的去除率达到 95.52%。

(3) 石墨烯改性有机膨润土对腐殖酸的吸附行为符合 Langmuir 吸附等温模型, 在最优吸附条件下最大的理论吸附量为  $52.08 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。就整个吸附过程而言, 准二级动力学模型能更好地描述腐殖酸在复合材料上的吸附动力学行为。

(4) 石墨烯改性有机膨润土复合材料制备方法简单、成本低且解吸再生效率高, 同时对腐殖酸的饱和吸附量高, 吸附速率快。此外, 石墨烯与含有苯环的芳香化合物之间存在强的  $\pi-\pi$  作用, 石墨烯表面的基团与大分子有机染料易形成稳定的复合物, 石墨烯可与金属离子, 尤其是多价金属离子发生络合反应, 说明石墨烯复合材料可能适用于吸附去除水中芳香类污染物、有机染料、重金属离子等多种污染物, 具有广阔应用前景。

## 参 考 文 献

- [1] Hueso S , Brunetti G , Senesi N , et al. Semiarid soils submitted to severe drought stress: influence on humic acid characteristics in organic-amended soils. *J Soils Sediment* , 2012 , 12( 4) : 503
- [2] Clemente R , Bernal M P. Fractionation of heavy metals and distribution of organic carbon in two contaminated soils amended with humic acids. *Chemosphere* , 2006 , 64( 8) : 1264
- [3] Huber S A , Andreas B , Michael A , et al. Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography-organic carbon detection-organic nitrogen detection ( LC-OCD-OND) . *Water Res* , 2011 , 45( 2) : 879
- [4] Zhou L , Shen M , Xiao S H , et al. Organophilic worm-like ruthenium nanoparticles catalysts by the modification of CTAB on montmorillonite supports. *J Colloid Interface Sci* , 2013 , 392: 201
- [5] Nethravathi C , Viswanath B , Shivakumara C , et al. The production of smectite clay/graphene composites through delamination and co-stacking. *Carbon* , 2008 , 46( 13) : 1773
- [6] Wu Y , Luo H J , Wang H , et al. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by graphene modified with cetyltrimethylammonium bromide. *J Colloid Interface Sci* , 2013 , 394( 8) : 183
- [7] Hao L , Song H , Zhang L , et al. SiO<sub>2</sub>/graphene composite for highly selective adsorption of Pb( II) ion. *J Colloid Interface Sci* , 2012 , 369( 2) : 381
- [8] Cheng J S , Du J , Zhu W J. Facile synthesis of three-dimensional chitosan-graphene mesostructures for reactive black 5 removal. *Carbohydr Polym* , 2012 , 88: 61
- [9] Guo J , Wang R , Tjiu W W. et al. Synthesis of Fe nanoparticles @ graphene composites for environmental applications. *J Hazard Mater* , 2012 , 225: 63
- [10] Bakhtiary S , Shirvani M , Shariatmadari H. Adsorption-desorption behavior of 2,4-D on NCP-modified bentonite and zeolite: implications for slow-release herbicide formulations. *Chemosphere* , 2013 , 90( 2) : 699
- [11] Borah B J , Dutta D K. In situ stabilization of Pd<sup>0</sup>-nanoparticles into the nanopores of modified montmorillonite: efficient heterogeneous catalysts for Heck and Sonogashira coupling reactions. *J Mol Catal A* , 2013 , 366: 202
- [12] Hummers W S Jr , Offeman R E. Preparation of graphitic oxide. *J Am Chem Soc* , 1958 , 80( 6) : 1339
- [13] Zhu P Y , Shen M , Xiao S H , et al. Experimental study on the reducibility of graphene oxide by hydrazine hydrate. *Phys B* , 2011 , 406( 3) : 498
- [14] Sreedharan V , Sivapullaiah P V. Effect of organic modification on adsorption behaviour of bentonite. *Indian Geotech J* , 2012 , 42( 3) : 161
- [15] Pan J , Bao J G , Jin M G , et al. Modified bentonite for secondary effluent water from wastewater treatment plant. *Environ Sci Technol* , 2011 , 34( 5) : 140
- ( 潘洁, 鲍建国, 靳孟贵, 等. 改性有机膨润土处理污水处理厂二级出水的实验研究. 环境科学与技术, 2011 , 34( 5) : 140)
- [16] Smith J A , Jaffe P R , Chiou C T. Effect of ten quaternary ammonium cations on tetrachloromethane sorption to clay from water. *Environ Sci Technol* , 1990 , 24: 1167
- [17] Lagaly G. Characterization of clays by organic compounds. *Clay Miner* , 1981 , 16( 1) : 1
- [18] Nugent P , Belmabkhout Y , Burd S D , et al. Porous materials with optimal adsorption thermodynamics and kinetics for CO<sub>2</sub> separation. *Nature* , 2013 , 495( 7439) : 80
- [19] Jiang T , Liu W P , Mao Y L , et al. Adsorption behavior of copper ions from aqueous solution onto graphene oxide-CdS composite. *Chem Eng J* , 2015 , 259: 603