

DOI:10.13205/j.hjgc.202506013

刘转年,刘威,廖晟. rGO/Fe(0)复合材料的制备及其对Cr(VI)的吸附机理[J]. 环境工程, 2025, 43(6): 127-137.

LIU Z N, LIU W, LIAO S. Preparation of rGO/Fe(0) composite material and its adsorption mechanism for Cr(VI)[J]. Environmental Engineering, 2025, 43(6): 127-137.

rGO/Fe(0)复合材料的制备及其对Cr(VI)的吸附机理

刘转年 刘 威* 廖 晟

(西安科技大学 地质与环境学院, 西安 710054)

摘 要:采用硼氢化钠(NaBH_4)将氧化石墨烯(GO)与Fe(II)还原制备rGO/Fe(0)复合材料,以Cr(VI)模拟废水为研究对象,采用SEM、XPS、FT-IR、XRD及BET表征技术对rGO/Fe(0)进行微观形貌和物化性质表征分析,结合吸附动力学、吸附热力学和吸附等温线等模型探究rGO/Fe(0)对Cr(VI)的吸附还原性能及机理。结果表明:rGO/Fe(0)相对rGO的比表面积($20.03 \text{ m}^2/\text{g}$)提高了111.1%,孔容($0.08 \text{ cm}^3/\text{g}$)提高了162.5%,孔径(16.45 nm)提高了21.7%。rGO/Fe(0)将Cr(VI)吸附还原成Cr(III)后被rGO固定在表面,剩余的部分Cr(III)扩散到溶液中。pH=3时,rGO/Fe(0)对Cr(VI)的去除量为 28.75 mg/g ,其中还原量为 23.91 mg/g ,溶液中的Cr(III)为 11.54 mg/L 。rGO/Fe(0)去除Cr(VI)的主要机理为静电吸引、还原作用和络合作用。rGO/Fe(0)对Cr(VI)的去除率为57.5%,其中还原反应贡献率为83.2%,说明rGO/Fe(0)去除Cr(VI)的主要机理为还原反应,同时Fe(0)被氧化成Fe(II)和Fe(III)。循环利用结果表明,rGO/Fe(0)在循环4次后对Cr(VI)去除率降低17.6个百分点。rGO/Fe(0)对实际Cr(VI)废水的去除率为79.5%。

关键词: rGO/Fe(0); Cr(VI); 吸附还原; 去除机理; 循环利用

Preparation of rGO/Fe(0) composite material and its adsorption mechanism for Cr(VI)

LIU Zhuannian, LIU Wei*, LIAO Sheng

(College of Geology and Environment, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: In this paper, Graphene oxide (GO) was reduced with Fe(II) using sodium borohydride (NaBH_4) to prepare rGO/Fe(0) composites. The rGO/Fe(0) composites were characterized using SEM, XPS, FT-IR, XRD, and BET characterization techniques. The adsorption kinetics, thermodynamics, and isotherm models were used to investigate the adsorption-reduction performance of rGO/Fe(0) on Cr(VI) and the mechanism. The adsorption-reduction performance of Cr(VI) by the rGO/Fe(0) composite was investigated by combining adsorption kinetics, thermodynamics, and isotherm models. The results showed that the specific surface area ($20.03 \text{ m}^2/\text{g}$) of rGO/Fe(0) increased by 111.1%, the pore volume ($0.08 \text{ cm}^3/\text{g}$) increased by 162.5%, and the pore size (16.45 nm) increased by 21.7% compared to that of rGO. The rGO/Fe(0) adsorbed and reduced Cr(VI) to Cr(III), which was immobilized on the surface by rGO, and the remaining portion of Cr(III) diffused into solution. At pH=3, the removal of Cr(VI) by rGO/Fe(0) was 28.75 mg/g , of which 23.91 mg/g was reduced, and the Cr(III) concentration in the solution was 11.54 mg/L . Electrostatic attraction, reduction and complexation are the main mechanisms of Cr(VI) removal by rGO/Fe(0). The removal efficiency of Cr(VI) by rGO/Fe(0) was 57.5%, of which the contribution of the reduction reaction was 83.2%, indicating that the main mechanism of Cr(VI) removal by rGO/Fe(0) was the reduction reaction, while Fe(0) was oxidized to Fe(II) and Fe(III). The recycling results showed a 17.6 percentage points reduction in

收稿日期:2024-01-24; 修改日期:2025-03-05; 接收日期:2025-03-20

基金项目:陕西省重点研发计划项目(2022SF-578);陕西省水利科技计划资助项目(2022slkj-5)

第一作者:刘转年(1968—),男,教授,研究方向为水处理材料与技术。zhuannianliu@163.com

* 通信作者:刘威(1995—),男,硕士,研究方向为水处理材料与技术。1732242444@qq.com

Cr(VI) removal by rGO/Fe(0) after four reuse cycles. rGO/Fe(0) removed 79.5 % of Cr(VI) from the actual effluent.

Keywords: rGO/Fe(0); Cr(VI); adsorption-reduction; removal mechanism; recycling

0 引 言

目前,重金属在生产和消费过程中进入环境,形成了复杂、动态、长链条的迁移体系,严重威胁生态平衡和人体健康^[1],其中废水中重金属污染问题是全球最重要的环境问题之一,含铬废水是工业化快速发展中备受关注的问题^[2]。Cr(VI)因为其具有高流动性和不可生物降解性,且其毒性要远高于Cr(III)是铬废水污染的主要原因之一,因此将Cr(VI)还原成Cr(III)是处理Cr(VI)的最有效方法之一^[3,4]。目前,常用来去除废水中Cr(VI)的技术有电化学法、吸附法、离子交换法、光催化法和膜分离法等^[5-9]。其中,吸附法具有效率高、成本低和操作方法简便的特点,因此是最具有前途的方法之一^[10]。吸附法去除水中重金属的关键是吸附剂,而不同重金属废水的理化性质可能存在显著差异,因此选择合适的吸附材料尤为重要^[11]。还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, rGO)表面具有羟基、羧基、环氧基等官能团,破坏了石墨烯的大共轭结构,形成了独特的二维结构和缺陷,对水中重金属去除具有突出表现:Sarmiento等^[12]以rGO为吸附剂去除水中的重金属离子(Ag、Cu、Fe、Mn、Pb)和有机物(MB、对苯二酚),发现rGO对金属和MB具有很强的吸附能力。Huo等^[13]制备了一系列还原氧化石墨烯气凝胶(rGO/Fx)来去除水中的Cd(II)和Pb(II),为去除水中重金属提供了新思路。但单独的石墨烯材料往往因其表面缺少特定的官能团导致应用受到限制,rGO本身材质较轻,易出现漂浮在溶液上层等问题,需要与其他材料进行复合^[14, 15]。Kang等^[16]以rGO为载体,Fe、Ni纳米颗粒(NPs)为催化还原剂制备Ni-Fe/rGO复合材料,利用微芯片混合器保证两者充分混合,以去除废水中的Cr(VI),结果表明其在pH=7时的吸附量为150.45 mg/g,证明了复合材料去除Cr(VI)的主要机理为吸附和还原。Maisari等^[17]以TiCl₄为原料,采用溶胶-凝胶法合成N-TiO₂,用肼还原GO制备rGO,采用水热法合成N-TiO₂/rGO,以此作为光催化剂来去除纺织废水中的亚甲基蓝和Cr(VI),结果表明在可见光作用下的去除效果高于紫外光,对Cr(VI)的去除率为95.9%。零价铁[Fe(0)]因其具有强还原性,常用于废水的预处理,且在中性溶液中仍可去除Cr(VI)

^[18,19],但Fe(0)活性较高,同时存在易团聚、易氧化和钝化等问题^[20],有研究人员提出金属杂化等方法来解决该问题,但均涉及有毒副产物的释放^[21-23]。

本研究拟采用NaBH₄还原Fe(II)和GO制备rGO/Fe(0)复合材料,以模拟废水中的Cr(VI)为对象,探究rGO/Fe(0)对Cr(VI)的吸附机理,解决rGO单体材料对Cr(VI)吸附能力不足、易漂浮和Fe(0)易团聚、易钝化问题,且整个吸附还原过程无有毒副产物的释放,以为废水中Cr(VI)的去除提供新材料和新方法,为探究废水中Cr(VI)的吸附还原机理奠定基础。

1 材料与方法

1.1 实验材料与试剂

石墨粉、重铬酸钾(K₂Cr₂O₇)、高锰酸钾(KMnO₄)、亚硝酸钠(NaNO₂)、尿素[CO(NH₂)₂]、无水乙醇(CH₃CH₂OH)、二苯基碳酰二肼(C₁₃H₁₄N₄O)、聚乙烯吡咯烷酮、丙酮(C₃H₆O)、硫酸亚铁(FeSO₄·7H₂O)、硼氢化钠(NaBH₄)、盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH),以上试剂纯度均为分析纯,实验用水为去离子水。

1.2 材料的制备

1.2.1 rGO的制备

将GO水分散液(2.0 mg/mL)超声处理30 min形成均匀分散液,密封在100 mL特氟龙内衬高压釜中,并于150 °C恒温下保持12 h,结束后将高压釜自然冷却至室温。用0.22 μm过滤器过滤并用去离子水洗涤,最后置于60 °C真空干燥箱内存放24 h,获得rGO。

1.2.2 rGO/Fe(0)的制备

称取0.5 g GO分散于250 mL水中,超声处理2 h。将2.78 g聚乙烯吡咯烷酮加入到100 mL浓度为0.1 mol/L的FeSO₄溶液中,搅拌后加入到GO分散液中,继续搅拌2 h。随后在水浴温度为80 °C条件下,缓慢加入50 mL浓度为0.04 mol/L的NaBH₄溶液,反应4 h。反应结束后用无水乙醇洗涤3次,最后放入60 °C真空干燥箱内24 h,得到rGO/Fe(0)。Fe(II)还原成Fe(0)的反应机理如式(1)所示^[24]:



1.3 实验方法

本实验模拟废水均用K₂Cr₂O₇配制,实际废水来自陕西省凤县某矿区,经检测Cr(VI)浓度为18.8 mg/L。

1.3.1 总铬及Cr(VI)的测定

Cr(VI)浓度的测定方法参考GB/T 7467—1987《水质六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》;总铬浓度的测定方法参考GB/T 7466—1987《水质 总铬的测定》中的高锰酸钾氧化—二苯碳酰二肼分光光度法。

1.3.2 rGO/Fe(0)对Cr(VI)的吸附还原实验

称取0.2 g rGO/Fe(0)或rGO分别投加至100 mL不同条件下的 $K_2Cr_2O_7$ 溶液中,置于恒温水浴振荡器中振荡,振荡结束经固液分离后测定溶液中的TCr、Cr(VI)浓度,并根据式(2)计算吸附量。

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

式中: q_e 为吸附平衡时的吸附量,mg/g; C_0 为初始浓度,mg/L; C_e 为吸附平衡时的浓度,mg/L; V 为溶液体积,L; m 为吸附剂质量,g。

1.3.3 吸附动力学模型拟合

利用式(3)和式(4)对吸附过程进行分析作图,研究吸附材料的吸附过程,分析吸附速率和吸附机理。

一级反应速率方程式为:

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

二级反应速率方程式为:

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

式中: q_t 为 t 时的吸附量,mg/g; k_1 为一级吸附速率常数, $\min^{-1}$; t 为吸附时间,min; k_2 为二级吸附速率常数, $g/(mg \cdot \min)$ 。

1.3.4 吸附热力学模型拟合

通过对数据进行拟合作图,结合式(5)、式(6)和式(7),计算出吉布斯自由能 ΔG 、熵变 ΔS 和焓变 ΔH 等热力学相关参数。

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (5)$$

$$\lg K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{2.303RT} \quad (6)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7)$$

式中: K_d 为分配系数,mL/g; T 为温度,K; R 为取8.314 J/(mol·K)。

1.3.5 吸附等温线模型拟合

对数据拟合结果作图后,利用式(8)、式(9)计算等温线相关参数,探究rGO/Fe(0)对Cr(VI)的吸附容

量与机理。

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^0} + \left(\frac{1}{bQ^0}\right)\left(\frac{1}{C_e}\right) \quad (8)$$

式中: Q^0 为单分子层吸附时单位饱和吸附量,mg/g; C_e 为平衡时重金属离子浓度,mg/L; b 为Langmuir平衡常数。

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (9)$$

式中: K_F 和 n 为吸附常数。

1.3.6 实际Cr(VI)废水的吸附实验

称取0.2 g的rGO/Fe(0)投加到100 mL实际Cr(VI)废水中,调节pH=3后置于恒温水浴振荡器中振荡6 h,振荡结束经固液分离后测定溶液中的Cr(VI)浓度,并根据式(10)计算去除率。

$$\eta = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (10)$$

式中: η 为去除率,%。

1.4 表征方法

通过扫描电子显微镜(JSM-IT700HR,日本JEOL有限公司)观察rGO和rGO/Fe(0)的微观形貌结构特征、X射线衍射((XD-3型,北京普析通用仪器有限责任公司)分析rGO和rGO/Fe(0)的晶体结构、傅里叶红外光谱(Perkin-Elmer 550s型,美国珀金埃尔默股份有限公司)分析rGO和rGO/Fe(0)表面的官能团结构、X射线光电能谱(Thermo SCIENTIFIC ESCALAB Xi+ 美国赛默飞公司)分析吸附前后的元素价态、采用物理化学吸附仪(ASAP2020型,美国Micromeritics仪器有限公司)分析材料的比表面积及孔径结构。

2 结果与讨论

2.1 表征分析

图1为rGO和rGO/Fe(0)的SEM图。从图1a中可知rGO呈单层片状结构,且表面有明显褶皱。从图1b中可以看出rGO保留了片状结构,且在rGO的片层结构上观察到均匀负载的微小颗粒,说明Fe(0)纳米颗粒均匀分布在rGO的片层上,Fe(0)与rGO的复合解决了其单体的易团聚问题^[25]。图2为rGO和rGO/Fe(0)的EDS能谱图,通过对比rGO和rGO/Fe(0)的元素含量,可以证明Fe(0)负载到rGO的片层结构上。图3为rGO、rGO/Fe(0)的FT-IR图,rGO/Fe(0)的特征峰主要出现在476,887,1089,1142,1553,1654,3425 cm^{-1} 处。在3425 cm^{-1} 处的特征峰属于水分子中—OH的拉伸振动,1553,1654 cm^{-1} 处的特征峰分别

对应羧酸基团的对称和不对称振动, 1089 cm^{-1} 处的特征峰来自芳香环的 $\delta(\text{C-H})$ 拉伸振动^[26-28], 在 $1142, 887\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰归因于 C-H 弯曲振动, 上述特征峰的出现能够证明苯环的存在^[29, 30], 而在 476 cm^{-1} 处的特征峰归属于金属-氧(M-O)键的振动^[28, 31, 32], 也证明 Fe 成功负载在 rGO 上。图 4 为 2 种吸附材料的吸附-脱附等温线和孔径分布。表 1 为相应的比表面积和孔径相关参数。可知: 与 rGO 相比, rGO/Fe(0) 的比表面积明显有较大提升, 从原本的 $20.03\text{ m}^2/\text{g}$ 提升至 $42.29\text{ m}^2/\text{g}$, 孔容由 $0.08\text{ cm}^3/\text{g}$ 提升至 $0.21\text{ cm}^3/\text{g}$, 孔径从 16.45 nm 提升至 20.02 nm 。从图 4a 可知: 2 种材料均属于 IV 型等温线, IV 型等温线常出现于介孔类吸附材料, 说明 rGO 和 rGO/Fe(0) 均属于介孔材料, 孔径分析的结果也证明了这一点。此外, 2 种材料均出现了 H3 型回滞环, 且 H3 型回滞环多出现于片状或颗粒状材料, 说明存在裂缝状孔隙, 这与 SEM 的结果相吻合^[33]。

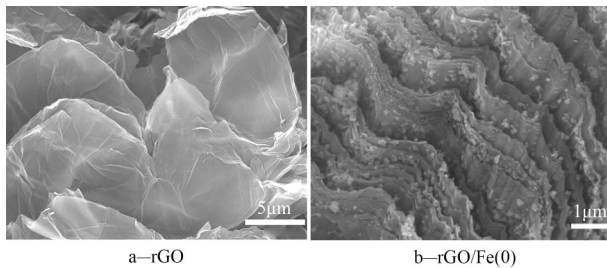


图 1 rGO 和 rGO/Fe(0) 的扫描电镜图像
Figure 1 SEM images of rGO and rGO/Fe(0)

图 5a 为 rGO 和 rGO/Fe(0) 吸附 Cr(VI) 前后的 XRD 图像。可以看出: rGO 在 $2\theta=23.92^\circ$ 处出现了 1 个宽的衍射峰, 证明 rGO 制备成功^[34]。在 rGO/Fe(0) 吸附前的 XRD 谱图中, Fe 的衍射峰主要出现在 $2\theta=21.36, 33.30$ 和 36.64° , 说明 Fe(0) 已经成功负载到 rGO 表面^[35], 未发现 Fe 氧化物的衍射峰, 说明从一定程度上延缓了 Fe(0) 的钝化^[36]。在 rGO/Fe(0) 吸附后的 XRD 谱图中, 在 $2\theta=17.74^\circ$ 处出现了 Cr 衍射峰^[37], 并且在 $2\theta=9.04^\circ$ 处还出现 GO 的特征衍射峰^[38], 证明 Cr 被 rGO/Fe(0) 成功吸附, 同时 rGO 被氧化成 GO。图 5b 为 rGO/Fe(0) 吸附 Cr(VI) 的 XPS 全谱图。可以看出: rGO/Fe(0) 材料吸附前出现 C 1s、O 1s 和 Fe 2p 的特征峰, 说明 Fe(0) 成功负载在 rGO 上, 吸附 Cr(VI) 以后出现 Cr 2p 的特征峰, 说明 rGO/Fe(0) 能够吸附 Cr(VI)。图 5c 为 Cr 2p 的精细谱, 在 $577.1,$

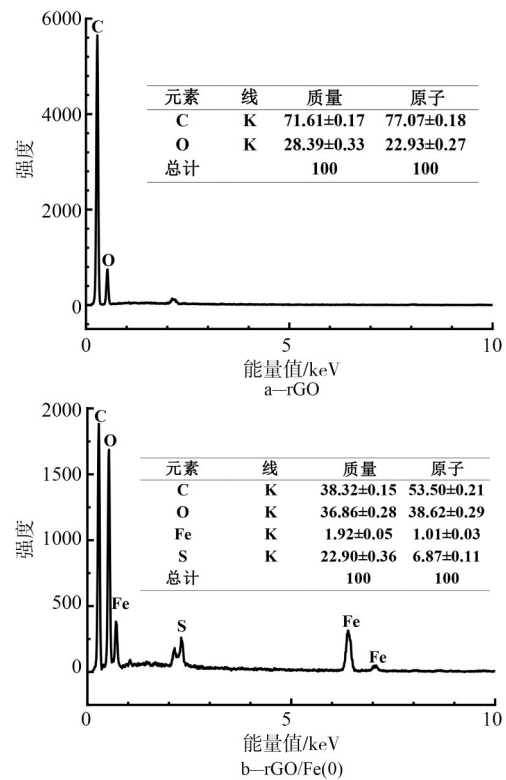


图 2 rGO 和 rGO/Fe(0) 的 EDS 能谱图
Figure 2 EDS spectrum of rGO and rGO/Fe(0)

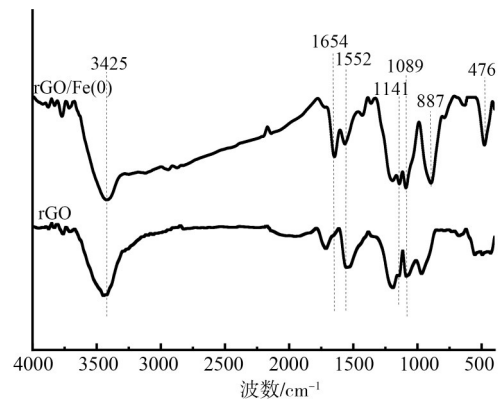


图 3 rGO 和 rGO/Fe(0) 的 FT-IR 图
Figure 3 FT-IR spectrum of rGO and rGO/Fe(0)

586.8 eV 处的两个特征峰分别对应 Cr(III) $2p_{3/2}$ 和 Cr(III) $2p_{1/2}$, 在 $579.2, 588.7\text{ eV}$ 处的两个特征峰分别对应 Cr(VI) $2p_{3/2}$ 和 Cr(VI) $2p_{1/2}$, 证明了 rGO/Fe(0) 能够吸附 Cr(VI) 并还原成 Cr(III)。对 Cr(VI) $2p_{3/2}$ 进行分峰面积对比, 结果表明 71.8% 的 Cr(VI) 还原成 Cr(III)^[39]。图 5d 为吸附后 Fe 2p 的精细谱, 在 $710.7, 713.0, 718.0, 724.0\text{ eV}$ 处出现的特征峰, 分别对应 Fe_3O_4 、FeOOH、Fe(0) 和 Fe_2O_3 ^[40], 说明吸附 Cr(VI) 后材料中的 Fe 主要以 Fe(II) 和 Fe(III) 的形式存在, 部分

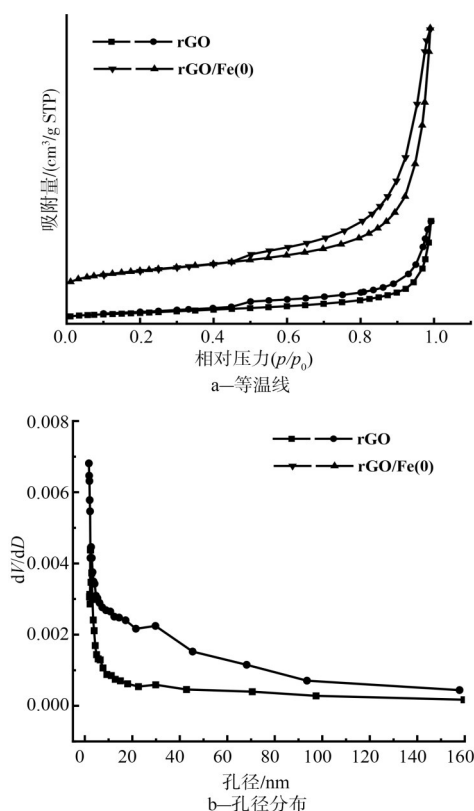


图4 吸附-脱附等温线和孔径分布

Figure 4 Adsorption-desorption isotherms and pore size distribution

Fe(0)的存在可以印证rGO/Fe(0)的合成成功。

2.2 rGO/Fe(0)对Cr(VI)的吸附与还原性能分析

图6为分别投加rGO和rGO/Fe(0)的Cr(VI)溶液。可知:大部分的rGO单体漂浮在溶液表面,而

表1 吸附材料的比表面积和孔结构参数

Table 1 Specific surface areas and pore structure parameters of adsorbent materials

材料	BET比表面积/(m ² /g)	Langmuir比表面积/(m ² /g)	孔容/(cm ³ /g)	孔径/nm
rGO	20.03	151.77	0.08	16.45
rGO/Fe(0)	42.29	583.46	0.21	20.02

rGO/Fe(0)大部分沉入底部,说明Fe(0)的负载解决了rGO单体易漂浮的问题。

在pH=3、温度为25℃、初始浓度为50 mg/L的条件下,图7为不同时间rGO和rGO/Fe(0)吸附Cr(VI)的过程曲线,表2为吸附过程中的吸附还原参数。从图7a可以看出:在0~30 min阶段吸附量迅速上升,说明吸附反应迅速进行,30~120 min吸附量上升速率逐渐降低,120~240 min基本达到吸附平衡。图7b为溶液中的TCr、Cr(VI)和Cr(III)浓度随时间的变化,表明Cr(VI)在被吸附的同时,部分Cr(VI)被还原成Cr(III)。从图7c可知:rGO/Fe(0)表面上的Cr(VI)和Cr(III)随着时间的增长而逐渐增多,说明rGO/Fe(0)吸附溶液中的Cr(VI)并将部分Cr(VI)还原成Cr(III)固定在表面。由表2可知:吸附平衡时溶液中剩余Cr(VI)浓度为21.25 mg/L,溶液中剩余Cr(III)的浓度为11.54 mg/L,rGO/Fe(0)表面吸附Cr(VI)的浓度为4.84 mg/g,吸附Cr(VI)的浓度为12.37 mg/g,整个吸附过程中的rGO/Fe(0)对Cr(VI)的还原率为47.8%,rGO/Fe(0)对Cr(VI)的相对还原率为83.2%,rGO/Fe(0)对Cr(VI)的去除率(57.5%)高于rGO(26.3%)。

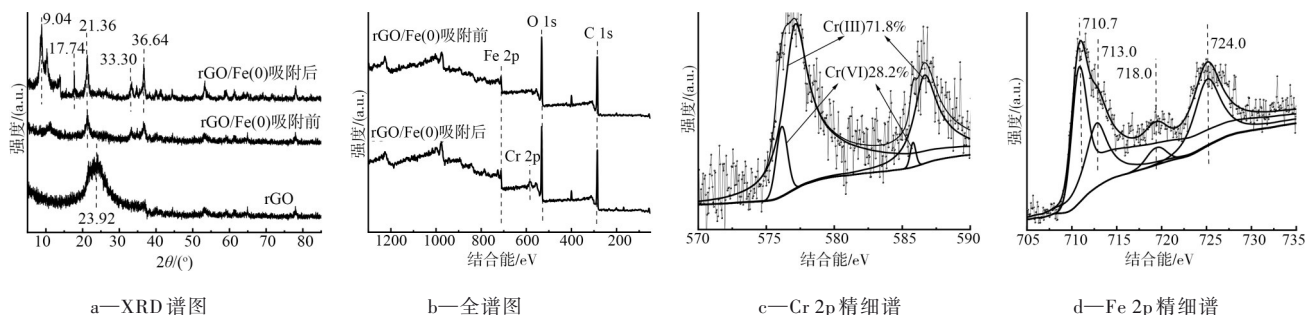


图5 rGO和rGO/Fe(0)吸附Cr(VI)前后的XRD谱图,rGO/Fe(0)吸附Cr(VI)前后的全谱图,rGO/Fe(0)吸附Cr(VI)后的Cr 2p和Fe 2p精细谱

Figure 5 XRD spectrum of rGO and rGO/Fe(0) before and after adsorption of Cr(VI), XPS spectrum of rGO/Fe(0) before and after adsorption of Cr(VI), fine spectrum of rGO/Fe(0) after adsorption of Cr(VI) of Cr 2p and Fe 2p fine spectrum

2.3 吸附动力学模型分析

图8为rGO和rGO/Fe(0)对Cr(VI)的吸附动力学模型,表3为吸附动力学模型的相关参数。从表3可以看出:rGO/Fe(0)吸附Cr(VI)的拟二级动力学模型

的 r^2 值(0.999)大于拟一级动力学模型的 r^2 值(0.919),通过拟二级吸附动力学模型计算出rGO/Fe(0)吸附Cr(VI)的理论平衡吸附量 $q_{e,c}=14.6$ mg/g,与实际平衡吸附量 $q_e=14.4$ mg/g几乎相等,说

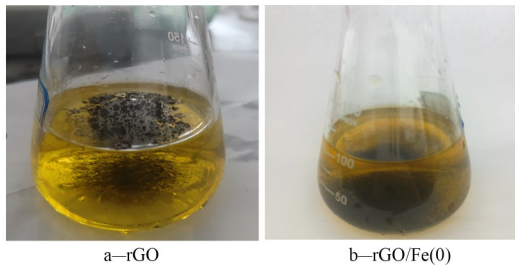


图6 投加不同吸附剂后的溶液

Figure 6 Solution with different adsorbents

明整个吸附过程符合拟二级吸附动力学,化学吸附占主导地位。

2.4 吸附热力学模型分析

图9为rGO和rGO/Fe(0)对Cr(VI)的吸附热力学模型,表4为吸附热力学模型相关参数。可知:在不同温度下,rGO和rGO/Fe(0)的 $\Delta G < 0$,说明该吸附反应为自发反应; $\Delta H < 0$,说明反应过程中放热; $\Delta S < 0$,说明在吸附Cr(VI)的过程中固液界面处的无序性降低。上述结论说明rGO和rGO/Fe(0)对Cr(VI)的吸附过程为自发放热反应。

表2 rGO/Fe(0)对Cr(VI)的吸附还原参数

Table 2 Adsorption-reduction parameters of rGO/Fe(0) for Cr(VI)

类型	参数
平衡时溶液Cr(VI)浓度/(mg/L)	21.25
平衡时溶液Cr(III)浓度/(mg/L)	11.54
材料表面Cr(VI)浓度/(mg/g)	4.84
材料表面Cr(III)浓度/(mg/g)	12.37
总铬去除量/(mg/g)	28.75
吸附去除量/(mg/g)	17.21
还原去除量/(mg/g)	23.91
Cr(VI)去除率/%	57.5
Cr(VI)还原率/%	47.8
相对还原率/%	83.2

2.5 吸附等温线模型分析

图10为rGO和rGO/Fe(0)对Cr(VI)的吸附等温线,表5为2种吸附等温线模型的相关参数。由表5可知:rGO/Fe(0)的 $1/n(0.4062)$ 在 $0.1 \sim 0.5$,小于rGO(0.7281),说明rGO/Fe(0)更易于吸附Cr(VI),Freundlich模型的 R^2 值(0.999)>Langmuir模型的 R^2 值(0.974),表明Freundlich等温线模型与rGO/Fe(0)对Cr(VI)的吸附模型的拟合度更高。

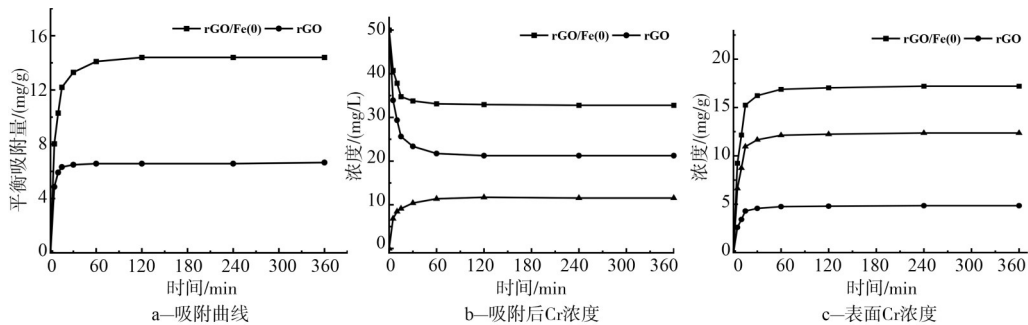


图7 吸附曲线,rGO/Fe(0)吸附后Cr的浓度变化和rGO/Fe(0)表面Cr的浓度变化

Figure 7 Adsorption curves, variations of Cr concentrations after adsorption by rGO/Fe(0) and variations of Cr concentrations on rGO/Fe(0) surface

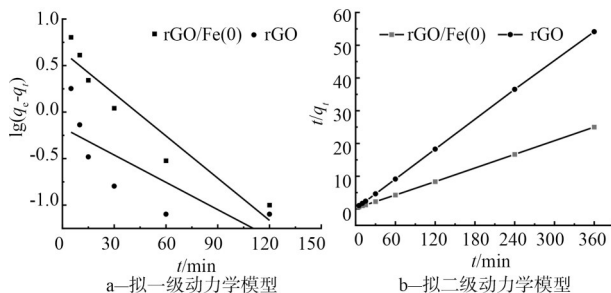


图8 拟一级动力学模型和拟二级动力学模型拟合结果

Figure 8 Fitting results of the pseudo-first-order kinetic model and the pseudo-second-order kinetic model

2.6 pH对吸附性能的影响

pH值对rGO/Fe(0)吸附Cr(VI)的吸附性能影响如图11所示。可知:在pH值为3时,rGO/Fe(0)对Cr(VI)的去除量达到最大,此时溶液中Cr(III)浓度为9.42 mg/L,Cr(VI)浓度为19.9 mg/L。当pH=3~10时,溶液中的TCr和Cr(VI)的浓度逐渐上升,Cr(III)的浓度逐渐下降,这是因为在酸性条件下,溶液中的铬离子以大多以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 HCrO_4^- 的形式存在于溶液中,rGO/Fe(0)通过静电作用吸附溶液中的Cr(VI),随着pH的增大,溶液中的 OH^- 增

表 3 吸附动力学模型相关参数

Table 3 Parameters related to adsorption kinetic modeling

吸附剂	$q_e/(mg/g)$	拟一级动力学模型			拟二级动力学模型		
		$k_1/(min^{-1})$	$q_{e,c}/(mg/g)$	r^2	k_2/min^{-1}	$q_{e,c}/(mg/g)$	r^2
rGO/Fe(0)	14.4	0.0348	4.48	0.919	0.0233	14.6	0.999
rGO	6.65	0.0226	0.680	0.625	0.1199	6.65	0.999

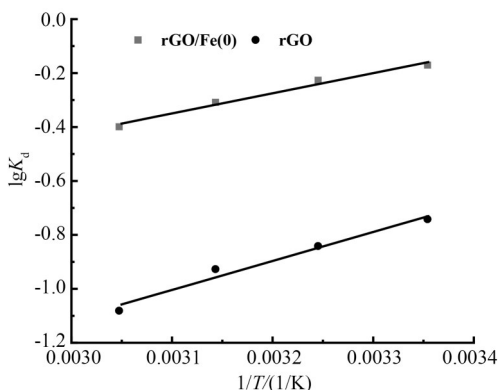


图 9 吸附热力学模型

Figure 9 Adsorption thermodynamic model

表 4 吸附热力学模型相关参数

Table 4 Parameters related to adsorption thermodynamic model

吸附材料	T/K	$\Delta G/(kJ/mol)$	$\Delta H/(kJ/mol)$	$\Delta S/[J/(K \cdot mol)]$
rGO/Fe(0)	298.15	-12.49	-14.32	-6.14
	308.15	-12.43		
	318.15	-12.36		
	328.15	-12.30		
rGO	298.15	-17.59	-20.57	-9.98
	308.15	-17.49		
	318.15	-17.39		
	328.15	-17.29		

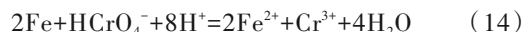
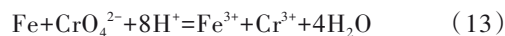
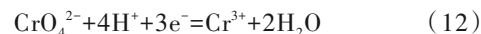
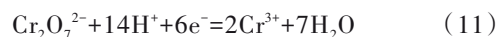
多, rGO/Fe(0)与Cr(VI)产生静电排斥,故rGO/Fe(0)对Cr(VI)的吸附量逐渐降低。酸性溶液中

表 5 吸附等温线相关参数

Table 5 Parameters related to adsorption isotherms

吸附剂	Langmuir等温线参数			Freundlich等温线参数		
	$Q^0/(mg/g)$	$b/(L/mg)$	R^2	K_F	$1/n$	R^2
rGO/Fe(0)	22.5	0.0586	0.974	3.27	0.4062	0.999
rGO	31.7	0.0062	0.993	0.42	0.7281	0.978

rGO/Fe(0)还原Cr(VI)的机理如式(11)~(14)^[41, 42]所示:



2.7 循环利用性能分析

rGO/Fe(0)对Cr(VI)的吸附-脱附再生实验结果如图12所示。可知:随着循环次数的增加,rGO/Fe(0)对Cr(VI)的去除率逐渐降低,循环4次后,rGO/Fe(0)对Cr(VI)的去除率从57.5%降低为39.9%。循环后溶液中的Cr(III)浓度为6.99 mg/L,说明其对Cr(VI)仍具有还原能力。

2.8 与其他吸附剂比较分析

表6列出了rGO/Fe(0)复合材料与其他吸附材料对Cr(VI)的吸附性能结果。可知:rGO/Fe(0)对Cr(VI)的吸附量明显高于其他吸附材料,rGO/Fe(0)在

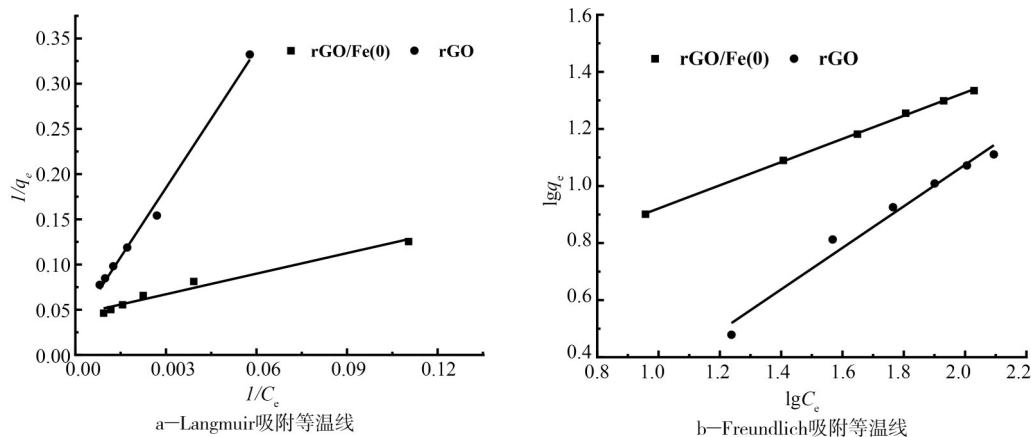


图 10 Langmuir吸附等温线和 Freundlich吸附等温线

Figure 10 Langmuir adsorption isotherms and Freundlich adsorption isotherms

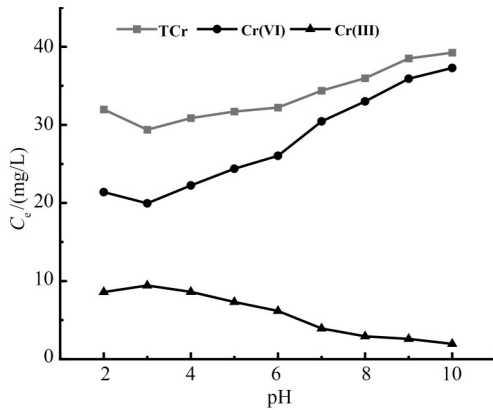


图 11 不同 pH 吸附平衡时溶液中 Cr 浓度

Figure 11 Cr concentrations in solution at adsorption equilibrium under different pH conditions

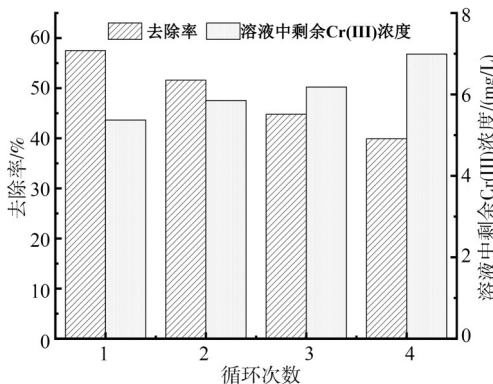


图 12 rGO/Fe(0) 循环利用性能

Figure 12 Recycling performance of rGO/Fe(0)

吸附的同时能够还原 Cr(VI), 具有明显的材料优势。

表 6 吸附性能比较结果

Table 6 Comparison results of adsorption performance

吸附材料	初始浓度/ (mg/L)	投加量/g	吸附量/ (mg/g)	文献
rGO/Fe(0)	50	0.2	14.4	本文
rGO	50	0.2	6.65	本文
Fe/C	10	2.0	0.146	[43]
二硫代羧基化小麦 秸秆	25	0.2	1.013	[44]
柠檬酸改性活性炭	50	0.6	7.933	[45]
棕榈油染料灰	100	36.4	0.412	[46]
真空碳化核桃壳	20	0.1	<5	[47]
荔枝壳	25	0.1	<5	[48]
麸皮	5	2.0	0.554	[49]

2.9 rGO/Fe(0)对实际Cr(VI)废水的吸附分析

图 13 为 rGO/Fe(0) 对实际 Cr(VI) 废水的吸附过程。可知: 随着时间的增加, Cr(VI) 的浓度从 18.8 mg/L 逐渐降低至 3.85 mg/L, 吸附平衡时 rGO/Fe(0) 对实际废水中 Cr(VI) 的去除率为 79.5%, 可见 rGO/

Fe(0) 对于实际废水也有较好的处理效果。

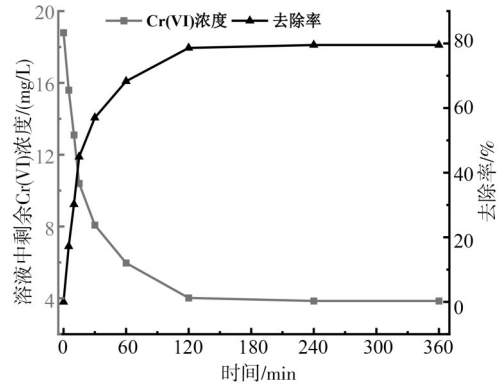


图 13 rGO/Fe(0)对实际Cr(VI)废水的吸附过程

Figure 13 Adsorption process of rGO/Fe(0) for actual Cr(VI) wastewater

2.10 吸附还原机理分析

rGO/Fe(0) 对 Cr(VI) 的吸附还原机理如图 14 所示。rGO/Fe(0) 先通过静电作用将 Cr(VI) 吸附在表面, 部分 Cr(VI) 被还原成 Cr(III) 并与 rGO/Fe(0) 中发生络合作用后再被固定在吸附剂表面^[41, 50], 部分 Cr(III) 通过静电作用力被释放到溶液中。

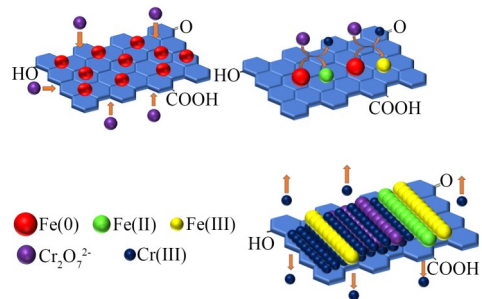


图 14 吸附还原机理

Figure 14 Adsorption-reduction mechanism

3 结 论

1) 本研究利用 NaBH₄ 还原 Fe(II) 和 rGO 制备 rGO/Fe(0) 复合材料, 结合 SEM、EDS、FT-IR、XRD 等表征方法证明了 rGO/Fe(0) 的成功合成。rGO/Fe(0) 对 Cr(VI) 的吸附性能研究表明: rGO/Fe(0) 对 Cr(VI) 的吸附性能远高于 rGO 单体, 吸附动力学模型符合拟二级动力学模型, 吸附等温线模型符合 Freundlich 等温线模型, 整个过程属于自发放热反应, 在酸性条件下吸附效果更佳。与其他吸附材料相比, rGO/Fe(0) 对 Cr(VI) 的吸附效果较好, 具有材料优势。在循环 4 次后对 Cr(VI) 仍具有可观的还原能力。rGO/Fe(0) 对实际 Cr(VI) 废水的去除率为 79.5%。

2) 吸附结果表明Fe(0)的高还原性增强了rGO对Cr(VI)的吸附能力,吸附的Cr(VI)多数以Cr(III)的形式存在于rGO/Fe(0)表面,XRD分析结果表明Fe(0)与rGO的复合能够延缓其钝化过程,SEM分析结果表明Fe(0)与rGO的复合解决其易团聚的问题,对比投加rGO和rGO/Fe(0)后的溶液可知,Fe(0)的负载解决了rGO单体的易漂浮问题,这为解决rGO单体吸附能力弱和Fe(0)不稳定等问题提供了新方法。

3) rGO/Fe(0)对Cr(VI)的去除机理为静电吸引、还原作用和络合作用,并以还原作用为主。

4) 本研究制备出rGO/Fe(0)对Cr(VI)的去除率为57.5%,虽然成本较高,但利用rGO/Fe(0)吸附还原Cr(VI)后表面固定的铬离子和铁离子,可以作为合成双金属MOF的金属离子,其所合成的MOF/GO材料仍然可以作为吸附剂,从而实现Cr(VI)的吸附-还原-分离-合成双金属MOF/GO复合材料循环利用,为废水中Cr(VI)的绿色循环利用提供了新途径。

参考文献

- [1] 石岩,邹龙,梁彦杰,等. 重金属污染全生命周期防治:挑战与机遇[J]. 环境工程,2023,41(9):29-35
SHI Y, ZOU L, LIANG Y J, et al. Full life cycle prevention and control of heavy metal pollution: challenges and opportunities[J]. Environmental Engineering, 2023, 41(9): 29-35.
- [2] KHOSROSHAHI N, DARABI G M, SAFARIFARD V. Fabrication of a novel heteroepitaxial structure from an MOF-on-MOF architecture as a photocatalyst for highly efficient Cr(VI) reduction[J]. New Journal of Chemistry, 2022, 46(7): 3106-3115.
- [3] VALADI F M, SHAHSAVARI S, AKBARZADEH E, et al. Preparation of new MOF-808/chitosan composite for Cr(VI) adsorption from aqueous solution: experimental and DFT study[J]. Carbohydr Polym, 2022, 288: 119383.
- [4] TIAN J Y, LV W C, SHEN A S, et al. Construction of the copper metal-organic framework (MOF)-on-indium MOF Z-scheme heterojunction for efficiently photocatalytic reduction of Cr(VI)[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 327: 124903.
- [5] 马玉,杨凯,王刚,等. 含铬废水处理方法的研究进展[J]. 应用化工,2023,52(5):1466-1472
MA Yu, YANG Kai, WANG Gang, et al. Research progress on treatment methods of chromium-containing wastewater [J]. Applied Chemical Industry, 2023, 52(5): 1466-1472.
- [6] CHANG Z Y, HE B L, GONG X S, et al. Cr-based metal-organic frameworks (MOFs) with high adsorption selectivity and recyclability for Au(III): adsorption behavior and mechanism study[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 325: 124612.
- [7] 樊小磊,詹作泰,高柏,等. 重金属废水处理技术研究进展[J]. 中国有色冶金,2023,52(4):112-127
FAN X L, ZHAN Z T, GAO B, et al. Research progress on heavy metal wastewater treatment technology [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2023, 52(4): 112-127.
- [8] PUNIA P, BHARTI M K, DHAR R, et al. Recent advances in detection and removal of heavy metals from contaminated water [J]. ChemBioEng Reviews, 2022, 9(4): 351-369.
- [9] SHAO P, LIANG D, YANG L, et al. Evaluating the adsorptivity of organo-functionalized silica nanoparticles towards heavy metals: quantitative comparison and mechanistic insight [J]. J Hazard Mater, 2020, 387: 121676.
- [10] LIU B, CHEN C, LI W, et al. Effective removal of Cr(VI) from aqueous solution through adsorption and reduction by magnetic S-doped Fe-Cu-La trimetallic oxides[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(3): 107433.
- [11] FENG X, LONG R, WANG L, et al. A review on heavy metal ions adsorption from water by layered double hydroxide and its composites [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 284: 120099.
- [12] SARMIENTO V, LOCKETT M, SUMBARDA-RAMOS E G, et al. Effective removal of metal ion and organic compounds by non-functionalized rGO[J]. Molecules, 2023, 28(2): 649.
- [13] HUO J B, YU G C. Poly(vinyl) alcohol-assisted fabrication of magnetic reduced graphene oxide aerogels and their adsorption performance for Cd(II) and Pb(II) [J]. Water Air and Soil Pollution, 2023, 234(4): 231.
- [14] 姚辉,石琳,周新军. 还原氧化石墨烯的应用研究进展[J]. 煤炭与化工,2023,46(11):145-152
YAO H, SHI L, ZHOU X J. Research progress on application of reduced graphene oxide[J]. Coal and Chemical Industry, 2023, 46(11): 145-152.
- [15] 李静,鲍东杰,田云阁,等. 纳米二氧化锰@还原氧化石墨烯对水中Pb(II)的吸附性能与吸附机制研究[J]. 化工新型材料, 2021, 49(02): 195-199
LI J, BAO D J, TIAN Y G, et al. Adsorption performance and mechanism of nano-manganese dioxide@reduced graphene oxide for Pb(II) in water[J]. New Chemical Materials, 2021, 49(2): 195-199.
- [16] KANG Z Y, GAO H, HU Z L, et al. Ni-Fe/reduced graphene oxide nanocomposites for hexavalent chromium reduction in an aqueous environment[J]. Acs Omega, 2022, 7(5): 1-11.
- [17] UTAMI M, WANG S, MUSAWWA M M, et al. Simultaneous photocatalytic removal of organic dye and heavy metal from textile wastewater over N-doped TiO₂ on reduced graphene oxide [J]. Chemosphere, 2023, 332: 138882.
- [18] 靳惠文,张小乐,牛红云,等. 不同碳源的生物质炭-磷酸铁/零价铁的制备及对水中3,4,5,6-四氯吡啶-2-羧酸的去除[J]. 环境化学,2023,43(9):1-11
JIN H W, ZHANG X L, NIU H Y, et al. Preparation of biochar-supported iron phosphide/zero-valent iron with different carbon sources and removal of 3, 4, 5, 6-tetrachloropyridine-2-

- carboxylic acid in water[J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 43(9): 1–11.
- [19] 穆毅. 草酸或零价纳米铁还原去除水体六价铬及机理研究[D]. 武汉:华中师范大学,2018.
- MU Y. Study on the reduction and removal of hexavalent chromium in water by oxalic acid or nano zero-valent iron and its mechanism [D]. Wuhan: Central China Normal University, 2018.
- [20] 陈宗定, 孔祥科, 许春雪, 等. 硫化纳米零价铁在地下水污染修复中的研究进展[J/OL]. <https://doi.org/10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20240011.020>. 2024-1-12
- CHEN Z D, KONG X K, XU C X, et al. Research progress of sulfidated nano zero-valent iron in groundwater pollution remediation [J/OL]. <https://doi.org/10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20240011.020>, 2024-01-12.
- [21] SUN P, WANG Z Q, AN S W, et al. Biochar-supported nZVI for the removal of Cr (VI) from soil and water: advances in experimental research and engineering applications[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 316:115211.
- [22] SUN Y, LEI C, KHAN E, et al. Nanoscale zero-valent iron for metal/metalloid removal from model hydraulic fracturing wastewater[J]. *Chemosphere*, 2017, 176:315–323.
- [23] SUN Y, YU I K M, TSANG D C W, et al. Multifunctional iron–biochar composites for the removal of potentially toxic elements, inherent cations, and hetero-chloride from hydraulic fracturing wastewater[J]. *Environment International*, 2019, 124:521–532.
- [24] 廖晓数, 朱成煜, 仇玥, 等. 纳米零价铁基生物炭活化过硫酸盐降解土霉素[J]. *环境工程*, 2022, 40(8):118–124, 195
- LIAO X S, ZHU C Y, QIU Y, et al. Degradation of oxytetracycline by nano zero-valent iron-based biochar activated persulfate[J]. *Environmental Engineering*, 2022, 40(8): 118–124, 195.
- [25] 乔华艺, 赵勇胜, 胡晶. 生物炭负载纳米零价铁对地下水中六价铬的修复效果和影响因素研究[J]. *水文地质工程地质*, 2024, 51(1):190–200
- QIAO H Y, ZHAO Y S, HU J. Study on remediation effect and influencing factors of biochar-supported nano zero-valent iron on hexavalent chromium in groundwater [J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2024, 51(1): 190–200.
- [26] FAKHRI H, FARZADKIA M, BOUKHERROUB R, et al. Design and preparation of core-shell structured magnetic graphene oxide@MIL-101 (Fe) : photocatalysis under shell to remove diazinon and atrazine pesticides[J]. *Solar Energy*, 2020, 208:990–1000.
- [27] FEIZPOOR S, HABIBI Y A, LUQUE R. Preparation of TiO₂/Fe-MOF n – n heterojunction photocatalysts for visible-light degradation of tetracycline hydrochloride [J]. *Chemosphere*, 2023, 336:139101.
- [28] ALSHORIFI F T, EL DAFRAWY S M, AHMED A I. Fe/Co-MOF Nanocatalysts: greener chemistry approach for the removal of toxic metals and catalytic applications[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(27):23421–23444.
- [29] GOKIRMAKSOGUT E. Superior adsorption efficiency of MIL-101 (Cr) and Nano-MIL-101 (Cr) in anionic and cationic dye removal from aqueous solution[J]. *Chemistryselect*, 2023, 8(21): e202205000.
- [30] FERREIRA I C, FERREIRA T J, BARBOSA A D S, et al. Cr-based MOF/IL composites as fillers in mixed matrix membranes for CO₂ separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 276:119303.
- [31] KESHTA B E, YU H, WANG L. Cutting-edge in the green synthesis of MIL-101(Cr) MOF based on organic and inorganic waste recycling with extraordinary removal for anionic dye [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 332:125744.
- [32] KHOSRAVI F, GHOLINEJAD M, SANSANO J M, et al. Bimetallic Fe–Cu metal organic frameworks for room temperature catalysis[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2022, 36(7): e6749.
- [33] SAFARI M, MAZLOOM J. Outstanding energy storage performance in Co–Fe bimetallic metal–organic framework spindles via decorating with reduced graphene oxide nanosheets [J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 58:106390.
- [34] MORE M S, BODKHE G A, INGLE N N, et al. Metal-organic framework (MOF)/reduced graphene oxide (rGO) composite for high performance CO sensor [J]. *Solid-State Electronics*, 2023, 204:108638.
- [35] ALSHORIFI F T, EL DAFRAWY S M, AHMED A I. Fe/Co-MOF nanocatalysts: greener chemistry approach for the removal of toxic metals and catalytic applications[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(27):23421–23444.
- [36] 汤婷婷. 纳米零价铁的改性及其处理水中污染物的性能和机理研究[D]. 南昌:南昌航空大学,2019.
- TANG T T. Modification of nano zero-valent iron and its performance and mechanism in treating water pollutants [D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2019.
- [37] HU C, PAN P, HUANG H, et al. Cr-MOF-Based electrochemical sensor for the detection of P-Nitrophenol [J]. *Biosensors (Basel)*, 2022, 12(10):12, 813.
- [38] NAGHANI M E, NEGHABI M, ZADSAR M, et al. Synthesis and characterization of linear/nonlinear optical properties of graphene oxide and reduced graphene oxide-based zinc oxide nanocomposite[J]. *Scientific Reports*, 2023, 13(1):1496.
- [39] LI L, XU Y, ZHONG D, et al. CTAB-surface-functionalized magnetic MOF@MOF composite adsorbent for Cr (VI) efficient removal from aqueous solution [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 586:124255.
- [40] LI X, WANG C, CHEN X, et al. Enhanced oxidation and removal of As (III) from water using biomass-derived porous carbon-supported nZVI with high iron utilization and fast adsorption[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(1):109038.
- [41] WANG X S, CHEN L F, LI F Y, et al. Removal of Cr(VI) with

- wheat-residue derived black carbon: reaction mechanism and adsorption performance[J]. *Journal of hazardous materials*, 2010, 175(1/3):816-822.
- [42] 沈慧珍. COFs/Fe⁰纳米复合材料对废水中Cr(VI)的去除性能和机理研究[D]. 重庆:重庆大学, 2022.
- SHEN H Z. Study on the removal performance and mechanism of Cr(VI) in wastewater by COFs/Fe⁰ nanocomposite [D]. Chongqing: Chongqing University, 2022.
- [43] 沈昱,周申玥,马君玲,等. 纳米零价铁/生物炭材料吸附Cr(VI)的研究[J]. *环境科学与技术*, 2023, 46(10):99-103
- SHEN Y, ZHOU S Y, MA J L, et al. Study on adsorption of Cr(VI) by nano zero-valent iron/biochar materials [J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 46(10): 99-103.
- [44] 何扬洋,王刚,罗仕成,等. 二硫代羧基化小麦秸秆对水中Cr(VI)的吸附性能及机理[J]. *环境科学学报*, 2023, 43(6): 366-379
- HE Y Y, WANG G, LUO S C, et al. Adsorption performance and mechanism of dithiocarboxylated wheat straw for Cr(VI) in water [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2023, 43(6): 366-379.
- [45] 蓝梅,王丽君,张会宁,等. 柠檬酸改性活性炭对水中Cr(VI)的吸附性能研究[J]. *水处理技术*, 2018, 44(9):80-84, 92
- LAN M, WANG L J, ZHANG H N, et al. Study on adsorption performance of citric acid modified activated carbon for Cr(VI) in water [J]. *Water Treatment Technology*, 2018, 44(9): 80-84, 92.
- [46] NORDIN N, ASMADI N A A, MANIKAM M K, et al. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by adsorption on palm oil fuel ash (POFA)[J]. *Journal of Geoscience and Environment Protection*, 2020, 8(2):112.
- [47] 鲁秀国,段建菊,黄林长,等. 真空炭化核桃壳对Cr(VI)的吸附性能研究[C]//中国化学会第18届反应性高分子学术研讨会,上海,2016.
- LU X G, DUAN J J, HUANG L C, et al. Study on adsorption performance of vacuum carbonized walnut shell for Cr(VI) [C]//18th Academic Symposium on Reactive Polymers of Chinese Chemical Society, Shanghai, 2016.
- [48] 陈艺敏,陈建福. 荔枝壳对Cr(VI)的吸附性能研究[J]. *井冈山大学学报(自然科学版)*, 2015, 36(3):49-53.
- CHEN Y M, CHEN J F. Study on adsorption performance of litchi shell for Cr(VI)[J]. *Journal of Jinggangshan University (Natural Science Edition)*, 2015, 36(3): 49-53.
- [49] 杨增霞,宋露露,杨林. 麸皮去除废水中Cr(VI)的实验研究[J]. *应用化工*, 2021, 50(8):2168-2171.
- YANG Z X, SONG L L, YANG L. Experimental study on removal of Cr(VI) from wastewater by bran [J]. *Applied Chemical Industry*, 2021, 50(8): 2168-2171.
- [50] GUO X, LIU A, LU J, et al. Adsorption mechanism of hexavalent chromium on biochar: kinetic, thermodynamic, and characterization studies[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(42): 27323-27331.