第 28 卷第 10 期 Volume 28 Number 10 2018 年 10 月 October 2018

DOI: 10.19476/j.ysxb.1004.0609.2018.10.21

# 磁性膨润土吸附 Cr(VI)离子 解吸再生性能



邹成龙,梁吉艳,姜 伟

(沈阳工业大学 理学院, 沈阳 110870)

摘 要: 膨润土对重金属离子等污染物具有良好的吸附性能,但吸附饱和后将成为危险固废,处理变成棘手问题,研究其再生循环利用具有较大的经济价值,可为其高效利用提供了有力借鉴和参考。采用 NaCl 溶液为解吸液,以磁性膨润土为吸附剂,探索 Cr(VI)的解吸条件,并采用 XRD、FTIR、BET 和 SEM 表征再生前后样品的结构及形貌,研究材料的稳定性。结果表明:磁性膨润土具有良好的循环使用性能;经过 6 次吸附-解吸后,磁性膨润 土仍保持稳定结构;其解吸过程符合准二级动力学与 Langmuir 等温方程。

关键词:磁性膨润土; Cr(VI)离子; 解吸再生

文章编号: 1004-0609(2018)-10-2127-09

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

膨润土由于具有较强的吸附能力,用于废水中重 金属离子吸附处理具有理想的效果<sup>[1]</sup>。经过改性后的 膨润土具有更大的比表面积、微孔面积及阳离子交换 容量,对重金属离子吸附效果显著提高,具有广阔的 应用前景<sup>[2–3]</sup>。吸附剂在实际应用中首要需要考虑经济 性,其不仅与吸附剂的吸附能力有关,而且与吸附剂 的后处理有着重要的关系<sup>[4]</sup>。膨润土对重金属离子进 行吸附后并不意味着成功处理掉,对吸附了重金属离 子后的饱和吸附剂需如若处理不当可能造成二次污 染。解吸法是一种可持续发展方法,在吸附剂本身结 构不发生或基本不发生变化的情况下,通过物理化学 等方法将污染物脱除,达到饱和吸附了污染物的吸附 剂能循环使用的目的<sup>[5]</sup>。

目前,大部分学者都集中在膨润土及其改性物用 于重金属离子吸附效果研究,而对于膨润土吸附重金 属后的解吸再生研究鲜有报道,偶见解吸工艺研究, 解吸机理研究则更少<sup>[6]</sup>。本文作者在膨润土良好的吸 附性能基础上研究其解吸再生、循环使用,解决膨润 土后处理难题,为实现大规模工业应用提供参考借鉴。 研究借鉴树脂类吸附材料解吸再生方法,以 NaCl 溶 液为解吸液,通过改变解吸液浓度、温度、pH、时间 等条件,探索磁性膨润土吸附 Cr(VI)离子后最佳解吸 再生条件,研究其循环使用性。并结合 FTIR、XRD、 BET、SEM 表征分析材料解吸再生过程中结构稳定性。 1 实验

# 1.1 原料及仪器

材料及试剂:钠基膨润土购于辽宁省建平县(工业级、过 74 μm 的筛、淡黄色),参照文献[7]报道方法 将其制备成磁性膨润土备用;各实验试剂均为 AR 级。

傅里叶红外光谱仪(美国热电公司 Nexus 670 型); X 射线衍射仪(美国 RigakuD/Max-2550PC 型); BET 分析仪(北京金埃谱 V-Sorb2800 型); 扫描电镜(日本 日立 SU4800 型)。

#### 1.2 吸附-解吸实验

采用 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>溶解于蒸馏水配成 Cr(VI)浓度为 40 mg/L 模拟废水,每次实验取 200 mL 于锥形瓶中,调 节 pH 后加入 2.0 g 吸附剂,在恒温水浴振荡器中反应,间隔 10 min 取样 1 次离心,用原子吸收分光光度法测 定上清液中 Cr(VI)浓度 $\rho_t$  (mg/L)。将吸附 Cr(VI) 60 min 后的磁性膨润土离心,蒸馏水洗涤、风干备用,测定 上清液 Cr(VI)浓度 $\rho_{el}$  (mg/L)。

解吸液采用 NaCl 溶于蒸馏水配置,每次实验取 一定体积、一定浓度的解吸液于锥形瓶中并将其置于 恒温水浴振荡器,调节 pH、加入一定量待解吸样品,

收稿日期: 2018-02-08; 修订日期: 2018-07-08

基金项目: 第七届格平绿色行动-辽宁环境科研 "123 工程" (CEPF2014-123-1-6); 辽宁省教育厅项目(LGD2016001)

通信作者:梁吉艳,教授,博士;电话: 024-25497158; E-mail: lianjiyan2017@126.com

振荡解吸反应,间隔 10 min 取样离心测定上清液中 Cr(VI)浓度 ρ<sub>12</sub> (mg/L);将解吸后样品离心分离,用蒸 馏水洗净、烘干保存用于表征测试。

吸附量计算式:

$$q_{t1} = \frac{(\rho_0 - \rho_t)}{m_1} \times q_r \tag{1}$$

解吸量计算式:

$$q_{t2} = \frac{\rho_{t2} \times V_2}{m_2} \tag{2}$$

解吸残余量计算式:

 $q_{\rm r} = q_{\rm e1} - q_{\rm e2} \tag{3}$   $W \notin \sharp \& \& \exists t \in \mathbb{R}$ 

$$r_{1} = \frac{q_{t1}}{\frac{\rho_{0} \times V_{1}}{m_{1}} + q_{r}} \times 100\%$$
(4)

解吸率计算式:

$$r_2 = \frac{q_{e2}}{q_{e1}} \times 100\% \tag{5}$$

式中: $\rho_0$ 、 $\rho_t$ 和 $\rho_{e1}$ 分别为 Cr(VI)吸附时初始和某时刻 的浓度以及平衡浓度(mg/L); $\rho_{t2}$ 、 $\rho_{e2}$ 分别为解吸时某 时刻浓度和平衡浓度(mg/L); $V_1$ 、 $V_2$ 分别为吸附溶液 体积和解吸液体积(L); $m_1$ 、 $m_2$ 分别为吸附和解吸时磁 性膨润土用量(g); $q_{t1}$ 、 $q_{e1}$ 分别为吸附时某时刻吸附量 和平衡吸附量(mg/g); $q_{t2}$ 、 $q_{e2}$ 分别为解吸时某时刻吸 附量和平衡解吸量(mg/g); $q_r$ 为解吸后的残余量 (mg/g); $r_1$ 、 $r_2$ 分别为吸附去除率、解吸率(%)。

# 2 结果与讨论

#### 2.1 解吸实验结果分析

2.1.1 吸附时间

本实验在 35 ℃与 pH 为 4 条件下,采用磁性膨润 土以 10 g/L 投加量吸附处理 Cr(VI)浓度为 40 mg/L 废 水,Cr(VI)离子浓度及吸附去除率随时间变化关系如 图 1 所示。

由图 1 看出,磁性膨润土对 Cr(VI)离子的吸附去除率在前 10 min 增加较快,随着时间延长,对 Cr(VI)的去除率略微增大,60 min 基本达到平衡,最终达到97.0%。以下研究将 60 min 作为平衡吸附时间,并将此时的平衡吸附数据作为考察研究对象。

实验结果显示,在此条件下磁性膨润土对 Cr(VI) 表现出良好的吸附性能,主要原因是在酸性条件下, 磁性膨润土表面带有较多的高絮凝吸附活性的羟基铁



化合物,且磁性膨润土表面的  $Fe_3O_4$  粒子在酸性条件 下易被质子化形成  $Fe^{3+}$ 与  $Fe^{2+}$ 。在此条件下磁性膨润 土表面的活性吸附位点易与  $Cr_2O_7^{2-}$ 、 $HCrO_4^-$ 、 $Cr_3O_{10}^{2-}$ 和  $Cr_4O_{13}^{2-}$ 等不同形式阴离子产生静电吸附作用,故对 Cr(VI)离子吸附去除率较大。

2.2.2 解吸时间

研究解吸时间对吸附 Cr(Ⅵ)的磁性膨润土解吸效 果影响,实验在 35 ℃条件下、解吸液 NaCl 浓度为 0.5 mol/L、用量为 50 mL/g、pH=8.8 条件下进行,结果如 图 2 所示。

由图 2 可看出,磁性膨润土对 Cr(VI)的解吸率在前 10 min 增加较快,随解吸时间的延长逐渐增大,60 min 后达平衡,解吸率达到 64.85%。这是因为解吸刚 开始时,磁性膨润土上的 Cr(VI)吸附量较高,解吸驱动力大,解吸速度快,经过一段时间后浓度差变小, 60 min 后,解吸反应趋于平衡,因此以下将 60 min 解 吸数据作为考察对象。关于解吸时间,将在 2.2 中采 用动力学进一步研究。



图 2 解吸时间对 Cr(VI)解吸率的影响



#### 2.2.3 解吸液的 pH 值

膨润土的主要成分为蒙脱石,蒙脱石的晶体存在 带负电荷的结构电荷与可变电荷,可变电荷受晶体中 —OH 官能团发生 H<sup>+</sup>的吸附与解吸影响<sup>[8]</sup>;且 pH 可 以改变金属离子的形态,影响金属离子吸附过程,因 此 pH 是膨润土吸附重金属离子的重要影响因素之 一,通过改变 pH 降低吸附能力可以使吸附的金属离 子解吸<sup>[9–10]</sup>。研究解吸液初始 pH 对解吸效果的影响, 实验在 35 ℃、解吸液 NaCl 浓度为 0.50 mol/L、用量 50 mL/g 条件下,研究 pH 对吸附 Cr(VI)的磁性膨润土 解吸效果,如图 3 所示。



图 3 pH 对 Cr(VI)解吸率的影响 Fig. 3 Effect of pH on desorption rate of Cr(VI)

由图 3 可看出, pH 与 Cr(VI)离子的解吸率之间存 在着密切的关系;在 pH < 5.5 下,解吸率在 15%以下; 在 pH > 5.5,解吸率随着 pH 升高呈现上升趋势, pH=8.8 时,解吸率达到 64.85%。主要原因是 pH 改变 了蒙脱石颗粒表面电荷,随着 pH 的升高,其表面电 势呈现下降趋势,电负性更大<sup>[11]</sup>;Cr(VI)在不同 pH 下 以不同形式存在。在较低的酸性环境中,磁性膨润土 表面带正电荷;Cr(VI)主要以 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>、HCrO<sub>4</sub>、Cr<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>2-</sup> 和 Cr<sub>4</sub>O<sub>13</sub><sup>2-</sup>等不同形式存在<sup>[12-13]</sup>,因此吸引力较强难以 解吸脱附。当 pH 升高,溶液中 OH 浓度增大,占去 磁性膨润土表面吸附位点且带有负电荷,其结果对 Cr(VI)吸附能力下降<sup>[14]</sup>。在碱性环境中,磁性膨润土 表面带负电荷,Cr(VI)主要以 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>形式存在,电荷 发生排斥从而产生解吸脱附。

2.2.4 解吸液离子浓度

研究解吸液离子浓度对解吸效果的影响,实验在 解吸液 pH=8.8、温度 35 ℃、解吸液用量为 50 mL/g 条件下,研究 NaCl 浓度为 0~0.50 mol/L 范围内解吸 液对吸附 Cr(VI)的磁性膨润土解吸效果,其结果如图 4 所示。



图 4 NaCl 浓度对 Cr(VI)解吸效果的影响 Fig. 4 Effect of NaCl concentration on desorption rate of Cr(VI)

由图 4 可看出,随着 NaCl 离子浓度增大,Cr(VI) 离子解吸率从 44.32%增加到 64.85%。主要原因是由 于膨润土吸附处理重金属离子主要作用来源于离子交 换,离子交换反应进行程度与蒙脱石中可交换离子的 数量和水溶液中重金属离子的浓度密切相关<sup>[15]</sup>,增加 其它阴离子浓度可以与 Cr(VI)离子产生竞争作用,从 而将其置换下来。当 NaCl 浓度逐渐增大时,有更多 的 Cl<sup>-</sup>与金属离子竞争磁性膨润土表面的吸附点位, 从而提高了金属离子的解吸几率。

2.2.5 解吸液用量

对于解吸反应,解吸效果同时受饱和吸附量与离子在两相上分配平衡影响,解吸状态下 Cr(VI)离子浓度直接与解吸液的量有关。研究解吸液用量对解吸效果的影响,实验在解吸液 pH=8.8、温度 35 ℃、NaCl浓度为 0.50 mol/L 条件下,研究解吸液用量对吸附Cr(VI)的磁性膨润土解吸效果,其结果如图 5 所示。



图 5 解吸液用量对 Cr(VI)解吸率影响

**Fig. 5** Effect of desorption solution dosage on desorption rate of Cr(VI)

图 5 显示:随着解吸液用量增大,解吸率逐渐增大,主要原因随着解吸液用量增大,解吸下的 Cr(VI)离子浓度减小,磁性膨润土对 Cr(VI)吸附符合 Langmuir 等温吸附,从等温平衡理论可见,离子浓度越低,磁性膨润土表面吸附的 Cr(VI)量越少,则解吸下的 Cr(VI)离子量越多,即解吸率越大。从经济角度及实验研究考虑,采用 50 mL/g 用量为佳。

## 2.2.6 解吸温度

研究解吸温度对解吸效果的影响。实验在解吸液 pH=8.8、NaCl浓度 0.50 mol/L、用量 50 mL/g,研究 10~50 ℃对吸附 Cr(VI)的磁性膨润土解吸效果,如图 6 所示。图 6 显示:温度从 10 ℃升高至 20 ℃,解吸率 达到 68.45%,随着温度进一步升高,解吸率缓慢降低。 总体上温度对解吸率影响较小。



图 6 温度对 Cr(VI)解吸率的影响

Fig. 6 Effect of temperature on desorption rate of Cr(VI)

研究表明:磁性膨润土对 Cr(VI)的吸附存在物理 吸附与化学吸附过程,主要为化学吸附过程<sup>[16]</sup>,且吸 附与解吸过程都符合准二级动力学过程,也说明存在 化学吸附过程<sup>[17]</sup>,即膨润土与 Cr(VI)离子间的存在共 价键。因此,随着温度升高,供给共价键断裂的能量 越多,解吸率增大。但当温度超过 20 ℃,解吸率随温 度增加而减小,主要因为吸附过程为吸热反应,解吸 过程则为放热反应,升高温度,其解吸率反而下降。 2.2.7 循环次数对解吸率与再吸附效果影响

对于吸附材料,解吸再生的目的是为了重复使用, 多次吸附-解吸循环后,解吸率及重复吸附效果是材 料再生使用性能的重要考察指标。

磁性膨润土对 Cr(VI)多次吸附-解吸循环效果如 图 7 所示。由图 7 可看出,随循环次数的增加,磁性 膨润土对 Cr(VI)吸附去除率略有降低,经过 6 次吸附-解吸循环后,Cr(VI)吸附去除率仍保持在 92%以上,



图 7 循环次数对 Cr(VI)吸附和解吸循环效果的影响 Fig. 7 Effect of cycle number on adsorption(a) and desorption(b) of Cr(VI)

残余离子浓度升高但趋于平稳。磁性膨润土的解吸率 先呈现略微降低,后略微升高,在58%左右趋于平稳; 解吸下 Cr(Ⅵ)的离子浓度趋于 71.31 mg/g 左右。吸附 量逐渐较小可能是由于未解吸的 Cr(Ⅵ)离子占据了吸 附点位,使后续吸附量相应略有减少,或者解吸再生 过程中磁性膨润土结构被改变所致。实验结果显示,6 次吸附-解吸循环后,磁性膨润土对 Cr(Ⅵ)的过程都保 持较稳定的吸附率和解吸率,说明磁性膨润土有较好 的循环使用性能,具有一定的再生使用性能和经济价 值;但需要进一步研究提高磁性膨润土的解吸率,以 此保证再吸附后较低的残余 Cr(Ⅵ)离子浓度。

# 2.2 解吸动力学与等温模型

#### 2.2.1 解吸动力学

解吸被吸附物质的速度快慢,是解吸方法及材料 解吸再生性能的重要指标,其可以采用解吸动力学方 程来描述。通常采用准一级动力学方程、准二级动力 学方程、Elovich 方程、双常数方程等描述土壤和黏粒 中吸附与解吸反应动力学,根据这几种方程得到的拟 合常数 *a*、*b*和*k*可用来说明解吸能力<sup>[18]</sup>,研究借鉴相关动力学模型对实验数据进行拟合<sup>[19-20]</sup>,计算出相关参数,粗略探讨解吸机理。

# Elovich 方程:

$$q_{t2} = a + b \ln t$$
 (6)  
双常数方程:

$$\ln q_{t2} = a + b \ln t \tag{7}$$

$$\ln(q_{e1} - q_{t2}) = \ln q_{e1} - k_1 t \tag{8}$$

准二级动力学方程:

$$\frac{t}{q_{t2}} = \frac{1}{k_2 q_{e1}^2} + \frac{1}{q_{e1}}t$$
(9)

式中:  $q_{e1}$ 、 $q_{f2}$ 定义见 1.2;  $k_1$ 为准一级动力学常数, min<sup>-1</sup>;  $k_2$ 为准二级动力学常数,  $g/(mg \cdot min)$ ;  $a \cdot b$ 为 拟合常数。

采用以上 4 种动力学方程对 2.1 中实验数据进行 拟合(如表 1)。从表 1 中拟合结果可知准二级动力学模 型的相关系数 *R*<sup>2</sup> 最大,因此准二学模型能更适合模拟 Cr(VI)在磁性膨润土上的解吸过程,也说明磁性膨润 土与 Cr(VI)吸附主要是化学吸附,解吸控速步骤是共 价键的断裂。

# 表1 拟合解吸动力学方程

Table 1	Fitting kinetic of Cr(VI) desorption equat	ion
---------	--	-----

Formula	Fitting equation	$R^2$
Elovich	$q_{t2} = 1.2408 + 0.3149 \ln t$	0.979
Two-constant equation	$\ln q_{t2} = 0.14 \ln t + 0.3581$	0.982
Pseudo-first order mode	$\ln(q_{\rm e1} - q_{t2}) = 2.8468 - 0.0316t$	0.692
Pseudo-second order model	$\frac{t}{q_{12}} = 0.3581 + 0.14t$	0.991

# 2.2.2 解吸等温线

实验中发现,随着被吸收液初始 Cr(VI)浓度的增加,即 Cr(VI)吸附量的增加,Cr(VI)的解吸量呈直线上升趋势。为进一步明确解吸机理,研究 Cr(VI)在磁性膨润土对的解吸过程,描述解吸时 Cr(VI)离子浓度与 Cr(VI)吸附量间的平衡关系。研究借鉴经典 Langmuir 和 Freundlich<sup>[9]</sup>吸附等温方程对解吸过程进行拟合,探索 Cr(VI)离子解吸平衡浓度与吸附量的变化关系。

Langmuir 模型表达式:

$$\frac{\rho_{\rm e2}}{q_{\rm r}} = \frac{1}{K_{\rm L}Q} + \frac{\rho_{\rm e2}}{Q} \tag{10}$$

Freundlich 模型表达式:

$$\ln q_{\rm r} = \ln K_{\rm F} + \frac{1}{n} \ln \rho_{\rm e2} \tag{11}$$

式中: Q 为最大吸附量, mg/g;  $K_L$  为 Langmuir 吸附 常数, L/mg;  $K_F \approx n$  为 Freundlich 吸附常数, 分别反 应吸附能力和吸附强度。

研究解吸等温线实验数据来源以下实验: 35 ℃、 pH=8.8 条件下、解吸液 NaCl 浓度为 0.5 mol/L 及用量 为 50 mL/g 解吸吸附了不同浓度的 Cr(VI)磁性膨润土。 采用两种吸附等温方程对实验数据进行拟合得到曲线 (见表 2), 拟合结果表明 Langmuir 吸附等温模型更适 合描述 Cr(VI)在磁性膨润土上的解吸过程。根据方程 计算得到解吸时最大残余吸附量为 2.882 mg/g。前文 研究发现,磁性膨润土对 Cr(VI)饱和吸附达到 7.018 mg/g,采用拟合方程计算,在此条件下,解吸再生 Cr(VI) 饱和吸附的磁性膨润土,残余吸附量为 2.045 mg/L, 解吸率为 70.86%,接近实验测得值。

表2 拟合解吸等温方程

 Table 2
 Fitting results of desorption isotherm equations

Model	Model Fitting equation	
Langmuir	$\frac{\rho_{\rm e2}}{q_{\rm r}} = 0.347 \rho_{\rm e2} + 17.752$	0.987
Freundlich	$\ln q_{\rm r} = 0.631 \ln \rho_{\rm e2} - 2.143$	0.984

#### 2.3 表征结果分析

解吸的目的是为了回收吸附剂、实现循环再利用,因此吸附材料本体经过再生后结构完整性是重要的考察指标。研究采用 FT-IR、XRD、BET 及 SEM 对解吸前后磁性膨润土进行比对分析。

2.3.1 红外光谱分析

采用红外光谱(FI-IR)分析膨润土层间的特征吸收 峰,以研究分析再生过程是否改变磁性膨润土的特征 官能团,见图 8。

由图 8(b)和(c)中的图谱可见,解吸前后主要特征 峰的峰位、峰强没有发生明显变化,也没有新的波峰 出现或峰位迁移,这说明解吸效果较好;磁性膨润土 与钠基膨润土峰形基本一致。说明磁性膨润土复合材 料在多次吸附-解吸下仍能保持较高的稳定性,膨润 土的基本骨架没有明显改变。570 cm<sup>-1</sup>处 Fe—O 振动 吸收峰<sup>[21]</sup>没有消除,说明磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>粒子没有被破坏, 是其磁性的重要保证。

#### 2.3.2 XRD 表征分析

采用 XRD 衍射对比分析再生的磁性膨润土和未

2132

使用的磁性膨润土中主要成分的晶体形式变化,样品的 X 射线衍射图见图 9。

由图 9 可看出,两种样品的特征衍射峰基本一致, 石英(SiO<sub>2</sub>)特征衍射峰 2*θ*=54.79°没有发生明显改变; 氧化铝(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)特征衍射峰 2*θ* 为 19.9°和 62.24°略微减 弱;尖晶石结构磁铁矿(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)特征衍射峰 2*θ* 为 30.2°、 35.6°、43.3°、57.2°和 62.90°略微减弱。说明多次吸附 解吸后仍保持完整的晶体形状和稳定的结构,其结果



图8样品的FT-IR光谱图

**Fig. 8** FT-IR spectrograms of samples: (a) Na-bentonite; (b) Unused magnetic bentonite; (c) Regenerated magnetic bentonite

与 FI-IR 分析的结果一致。

# 2.3.3 BET 分析

对于固体吸附剂,界面是吸附发生的主要场所, 表面积大小是影响其吸附性能的重要因素之一,因此 其比表面积等参数是其重要考察对象。采用比表面积 与孔径分析仪对磁性膨润土的比表面积、微孔面积及 孔体积等参数进行分析,得到 N<sub>2</sub>吸附--脱附等温线及 孔径分布曲线见图 10,数据参数见表 3。



图 9 未使用磁性膨润土和再生的磁性膨润土的 XRD 谱 Fig. 9 XRD patterns of unused magnetic bentonite(a) and regenerated magnetic bentonite(b)



图 10 磁性膨润土的 BET 图

Fig. 10 BET curves of magnetic bentonite: (a), (b) Unused magnetic bentonite; (c), (d) Regenerated magnetic bentonite

<b>叐3</b> 杆品的比表面积与扎佺分析给
-------------------------

Table 3	BET and BJH	parameters	of sampl	les
---------	-------------	------------	----------	-----

Sample	BET surface area/ $(m^2 \cdot g^{-1})$	Microporous structure/ $(m^2 \cdot g^{-1})$	Pore volume/ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	$\begin{array}{c} Micropore \\ volume/(cm^3 \cdot g^{-1}) \end{array}$	Average pore size/nm	Average mesopore size/nm
Unused	71.35	3.18	0.308	0.001	17.28	13.42
Regenerated	103.02	14.57	0.280	0.006	11.43	11.37



图 11 磁性膨润土的 SEM 像

Fig.11 SEM images of magnetic bentonite: (a), (b) Unused magnetic bentonite; (c), (d) Regenerated magnetic bentonite

从图 10 可以看出,两种膨润土的 N<sub>2</sub>吸附--脱附 等温线都属于 IUPAC 分类中典型的 II 型吸附等温线 及 H3 型迟滞回线,说明材料为片状颗粒材料的介孔 材料。图 10(a)与和(b)中曲线差别较小,同等压力时解 吸后吸附量略微增大,孔径分布曲线变得平滑。从表 3 可以看出,解吸后磁性膨润土的比表面积和微孔面 积增大,平均孔径和平均中孔孔径都减小,孔体积基 本没有发生改变,微孔体积略微增大,可能是经过吸 附的酸性、解吸的碱性环境后,孔道中附着的部分杂 质粒子被洗脱,片状结构变得稀疏。总体上,磁性膨 润土的比表面积基本没有发生改变,说明磁性膨润土 经过解吸再生后相对新样品结构没有发生明显改 变。

# 2.3.4 SEM 分析

采用 SEM 对使用前及解吸再生的磁性膨润土进 行扫描拍照,观察磁性膨润土复合材料表面形态变化 情况,SEM 像如图 11。

由图 11 可看出,磁性膨润土解吸再生后,典型膨

润土的片层结构没有发生改变,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>颗粒较为均匀地 分布在膨润土表面,没有出现明显脱落,并且结构比 较疏松,图 11(c)显示,解吸后孔隙略微增多,符合 2.2.3 中 BET 测试比表面积增大的结果。SEM 表征结 果说明,磁性膨润土多次吸附解吸后仍保持稳定结构, 为其重复利用,保持优良的吸附性能提供有力保障。

# 3 结论

1) 磁性膨润土具有良好的解吸再生、循环使用性 能,在 pH=8.8、35 ℃,采用 50 mL/g、0.50 mol/L NaCl, 首次解吸率达到 64.85%,经过 6 次循环后,吸附去除 率仍保持在 92%以上,解吸率保持在 58%左右;解吸 过程符合准二级动力学方程与 Langmuir 等温模型;经 过六次吸附—解吸循环后,磁性膨润土仍保持稳定物 理化学结构,比表面积略微增大。

2) 采用 NaCl 溶液解吸再生吸附 Cr(VI)后的磁性

膨润土虽取得良好效果,但如何减少解吸液用量以减少脱附液的后处理费用仍需要进一步研究;磁性膨润土对 Cr(VI)离子吸附作用包括离子交换、化学吸附以及物理吸附,应该在此基础上对解吸机理进一步研究,为解吸再生提供理论基础。

#### REFERENCES

- [1] 曹晓强,张 燕,邱 俊,吕宪俊,王立和,陈亚男,王燕华. 膨润土对溶液中镍离子的吸附特性及机理[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(11): 1448-1454.
  CAO Xiao-qiang, ZHANG Yan, QIU Jun, LÜ Xian-jun, WANG Li-he, CHEN Ya-nan, WANG Yan-hua. Adsorption and mechanism of nickel ions from aqueous solution by bentonite[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2014, 42(11): 1448-1454.
- [2] 徐媛媛,辛晓东,郑显鹏,于海琴,闫良国,杜 斌.改性膨 润土吸附重金属离子的研究与应用进展[J].工业水处理, 2009, 29(5): 1-4.

XU Yuan-yuan, XIN Xiao-dong, ZHENG Xian-peng, YU Hai-qin, YAN Liang-guo, DU Bin. Study on the adsorption of heavy metals with modified bentonite and its applied progress[J]. Industrial Water Treatment, 2009, 29(5): 1–4.

- [3] ZENG L, WANG S, PENG X, GENG J Q, CHEN C Y, LI M. Al-Fe PILC preparation, characterization and its potential adsorption capacity for aflatoxin B1[J]. Applied Clay Science, 2013, s83/84: 231–237.
- [4] 邢 奕,刘 敏,洪 晨,张莹莹,王 康,赵晓明,田星强.
   石墨烯改性有机膨润土吸附性能及其动力学[J].工程科学学报,2016,38(3):438-445.
   XING Yi, LIU Min, HONG Chen, ZHANG Ying-ying, WANG

Kang, ZHAO Xiao-ming, TIAN Xing-qiang. Adsorption performance and kinetics of organobentonite modified with graphene[J]. Chinese Journal of Engineering, 2016, 38(3): 438–445.

- [5] 程文强. Al-Ti 柱撑膨润土的制备及对砷的吸附性能研究[D]. 成都:成都理工大学, 2014.
   CHENG Wen-qiang. The preparation of Al-Ti pillared bentonite and its adsorption properties of arsenic[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2014.
- [6] 邹成龙,梁吉艳,姜 伟,沈欣军,孟 静. 膨润土吸附处 理污染物的再生研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(9): 3020-3023.

ZOU Cheng-long, LIANG Ji-yan, JIANG Wei, SHEN Xin-jun, MENG Jing. Research progress on regeneration of bentonite adsorbing pollutions[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2017, 36(9): 3020–3023.

[7] LIAN L L, CAO X L, WU Y Q, SUN D Z, LOU D W. A green synthesis of magnetic bentonite material and its application for removal of microcystin-LR in water[J]. Applied Surface Science, 2014, 289(8): 245-251.

- [8] KAUFHOLD S, DOHRMAN R, UFER K, MEYER F M. Comparison of methods for the quantification of montmorillonite in bentonites[J]. Applied Clay Science, 2002, 22(3): 145–151.
- [9] CHEN Y G, HE Y, YE W M, SUI W H, XIAO M M. Effect of shaking time, ionic strength, temperature and pH value on desorption of Cr(III) adsorbed onto GMZ bentonite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(11): 3482–3489.
- [10] LI S C, WANG X L, HUANG Z Y, DU L, ZHANG D, TAN Z Y, FU Y B, WANG X L. Sorption-desorption hysteresis of uranium( VI ) on/from GMZ bentonite[J]. Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry, 2016, 310(2): 1-8.
- [11] 曹晓强,陈亚男,张 燕,邱 俊,李 琳,吕宪俊,赵晓菲.
   蒙脱石表面电荷特性研究及模拟[J].功能材料,2016,47(4):4152-4156.
   CAO Xiao-qiang, CHEN Ya-nan, ZHANG Yan, QIU Jun, LI Lin,

LÜ Xian-jun, ZHAO Xiao-fei. Study and modeling surface charge characteristics of montmorillonite[J]. Journal of Functional Materials, 2016, 47(4): 4152–4156.

- [12] WECKHUYSEN B M, WACHS I E, SCHOONHEYDT R A. Surface chemistry and spectroscopy of chromium in inorganic oxides [J]. Chemical Reviews, 1996, 96(8): 3327–3349.
- [13] 揭诗琪, 乔丽媛, 李明明, 柳若霖, 冯雨晴, 朱建裕, 覃文庆. 改性生物质材料对 Cr(VI) 的吸附性能[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(5): 1362–1369.
  JIE Shi-qi, QIAO Li-yuan, LI Ming-ming, LIU Ruo-lin, FENG Yu-qing, ZHU Jian-yu, QIN Wen-qing. Adsorption properties of Cr(VI) by modified biomass materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(5): 1362–1369.
- [14] 周仲魁, 徐少辉. 铝柱撑改性膨润土处理电镀废水中 Cr(VI) 的实验研究[J]. 工业水处理, 2012, 32(12): 55-57.
   ZHOU Zhong-kui, XU Shao-hui. Experimental study on the treatment of Cr<sup>6+</sup> in electroplating wastewater by aluminum pillared modified bentonite[J]. Industrial Water Treatment, 2012, 32(12): 55-57.
- [15] 李虎杰. 膨润土对重金属离子的吸附作用[J]. 中国矿业, 2005, 14(2): 44-46.

LI Hu-jie. Adsorption of heavy metal ions with bentonite[J]. Chinese mining industry, 2005, 14(2): 44–46.

- [16] JIN X Y, JIANG M Q, DU J H, CHEN Z L. Removal of Cr(VI) from aqueous solution by surfactant-modified kaolinite[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(5): 3025–3032.
- [17] 关文斌, 赵彬侠, 邱 爽, 刘 楠, 牛 露, 陈 蓉, 孙 烨.
   Cr(VI)在改性蒙脱土上吸附行为的研究[J]. 西北大学学报(自然科学版), 2016, 46(3): 375-380.
   GUAN Wen-bin, ZHAO Bin-xia, QIU Shuang, LIU Nan, NIU

Lu, CHEN Rong, SUN Ye. The adsorption behavior of Cr(VI) on

modified montmorillonite[J]. Journal of Northwest University (Natural Science Edition), 2016, 46(3): 375–380.

- [18] 吴萍萍,曾希柏,白玲玉.不同类型土壤中As(V)解吸行为的研究[J].环境科学学报,2011,31(5):1004-1010.
  WU Ping-ping, ZENG Xi-bai, BAI Lin-yu. The arsenate adsorption behavior of seven Chinese soils[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2011, 31(5): 1004-1010.
- [19] BEREZ A, AYARI F, ABIDI N, TRABELSI-AYADI N, SCHAFER M. Adsorption-desorption processes of azo dye on natural bentonite: Batch experiments and modelling[J]. Clay Minerals, 2014, 49(5): 747–763.
- [20] 刘 霞, 邓红侠, 张 萌, 王建涛, 杨亚提. 不同解吸剂对污

染塿土铜铅的解吸动力学研究[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2011, 39(12): 159-165.

LIU Xia, DENG Hong-xia, ZHANG Meng, WANG Jian-tao, YANG Ya-ti. Kinetics of copper and lead desorption from Lou soil as affected by different desorption agents[J]. Journal of Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry (Natural Science Edition), 2011, 39(12): 159–165.

[21] WANG D, WANG G H, LI W B, CHEN K, LU L L, HU Q. Adsorption and heterogeneous degradation of rhodamine B on the surface of magnetic bentonite material[J]. Applied Surface Science, 2015, 349: 988–996.

# Desorption regeneration performance of magnetic bentonite after Cr(VI) adsorption

ZOU Cheng-long, LIANG Ji-yan, JIANG Wei

(School of Science, Shenyang University of Technology, Shenyang, 110870, China)

Abstract: Bentonite has good performance on adsorption of heavy metals and other pollutions. However, it become hazardous solid waste after saturation adsorption and its treatment is a difficult problem. The useful experiences and strong reference for its high effective utilization will be provided. It will take great scientific and economic value to study the regeneration recycling. Desorption regeneration of magnetic bentonite with NaCl desorption solution was studied after Cr(VI) was adsorbed onto it. The effects of desorption, such as pH and temperature, were explored. The physical or chemical feature of regenerated magnetic bentonite and the original were comparatively analyzed by XRD, FTIR, BET and SEM. The research results show that magnetic bentonite still remains stable structure after repeating six adsorption-desorption cycles. The desorption process better conforms to the second-order kinetic equation and the Langmuir model. Key words: magnetic bentonite; Cr(VI) ions; desorption regeneration

Received date: 2018-02-08; Accepted date: 2018-07-08

(编辑 李艳红)

Foundation item: Project(CEPF2014-123-1-6) supported by Seventh Geping Green Action–Liaoning Environment Research "123 Project" of China Environment Protection Foundation; Project(LGD2016001) supported by Liaoning Provincial Education Department, China

Corresponding author: LIANG Ji-yan; Tel: +86-24-25497158; E-mail: lianjiyan2017@126.com