

# 磁性镍铬水滑石的制备及性能研究

廖琴瑶,袁东\*,李佳祁,曾晨

(四川轻化工大学化学与环境工程学院,四川自贡643000)

**摘要:**采用水热法制备NiCr水滑石,然后将水滑石与磁性基质 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 进行组装,合成磁性NiCr水滑石。通过XRD、SEM、FT-IR、BET、VSM等手段对 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiCr-LDHs}$ 的性能进行了表征。以刚果红为目标污染物,考察了吸附时间、溶液初始pH、吸附剂投加量、溶液初始质量浓度等对吸附效果的影响,并对吸附动力学、等温线、吸附热力学进行了探讨。结果表明,在25℃、pH 4.5条件下,0.050 g的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiCr-LDHs}$ 对质量浓度为50 mg/L的刚果红去除率达96.68%。吸附动力学和热力学研究表明,磁性NiCr水滑石对刚果红的吸附符合Langmuir等温吸附方程,吸附动力学符合准二级动力学模型,吸附过程是自发进行,且在外部磁场作用下该磁性NiCr水滑石能够实现快速分离回收。

**关键词:**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 水滑石; 吸附; 刚果红

中图分类号: X788

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)11-0127-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.11.027

## Preparation of magnetic NiCr hydrotalcite and study on its properties

LIAO Qin-yao, YUAN Dong\*, LI Jia-qi, ZENG Chen

(School of Chemistry and Environmental Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

**Abstract:** NiCr hydrotalcite is prepared via hydrothermal method, and then assembled with spherical  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles to synthesize magnetic NiCr hydrotalcite. The magnetic composite is characterized by XRD, SEM, FT-IR, BET and VSM procedures. By using Congo red as the model organic pollutant, the effects of adsorption time, the initial pH of solution, the dosage of adsorbent and the initial concentration of solution on the adsorption efficiency are researched. The kinetics, isotherm and thermodynamics of adsorption are also explored. The results show that the removal rate of Congo red with an initial concentration of  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  reaches 96.68% under conditions of pH 4.5, 25℃ and 0.05 g of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiCr-LDHs}$ . Study on adsorption kinetic and thermodynamics indicates that the adsorption process can be described by using Langmuir and the pseudo-second-order kinetics model, and the adsorption process is exothermic. Under the action of external magnetic field, the magnetic NiCr hydrotalcite can realize rapid separation and recovery.

**Key words:**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; hydrotalcite; adsorption; Congo red

染料被广泛应用于纺织品、棉织物、纸张、涂料、木材和皮革等领域,所产生的废水对水环境的污染占比很大<sup>[1-5]</sup>。染料废水处理的常用方法主要有吸附法<sup>[6]</sup>、光催化氧化法<sup>[7]</sup>、生化法<sup>[8]</sup>、臭氧氧化法<sup>[9]</sup>及混凝法<sup>[10]</sup>等。吸附法由于价格低廉、吸附容量大、能耗低和操作简单等优点,已被广泛应用于处理染料废水。其中刚果红是具有典型代表性的染料废水污染物,是一种联苯胺类直接偶氮阴离子型染料,在厌氧条件下会产生有毒的芳香胺类物质。含有刚果红染料的废水的色度和化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)高、水质变化大,用传统的好氧生化处理法很难进行处理<sup>[11]</sup>。因此,寻找吸附性能好且易于分离的吸附剂对刚果红废水的处理具有重要意义。

水滑石是近几年来发展得较快且应用广泛的一类具有典型层状结构的金属氢氧化物,当其中的 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 离子被其他同类金属离子所取代时就

构成了类水滑石<sup>[12]</sup>,其化学通式可以表示为 $[\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}_{x/n}^{n-}) \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ,式中:M代表二价和三价的金属阳离子; $\text{A}^{n-}$ 代表阴离子; $x$ 是 $\text{M}^{2+}$ 与 $(\text{M}^{2+}+\text{M}^{3+})$ 的摩尔比; $m$ 代表水分子数。由于水滑石具有层板可调性、层间阴离子可交换性、特殊层状结构和“结构记忆效应”等特征,使其在吸附、催化、阻燃等方面受到广泛的关注<sup>[13-15]</sup>。水滑石作为一种底物的吸附剂,能够与不同的客体离子进行复合<sup>[16]</sup>。

笔者将水滑石与 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 进行组装,从而赋予水滑石一种新的性质-磁性,并用于模拟污染物刚果红的吸附研究,其不仅具有传统水滑石的环境友好、价格低廉、效率高的特性,还具有利于分离、回收和再利用的优点。

## 1 实验试剂与仪器

### 1.1 实验试剂

硝酸镍、硝酸铬、尿素、三氯化铁、氯化亚铁、氨

收稿日期:2019-07-12;修回日期:2019-09-07

基金项目:国家自然科学基金(61601313);四川省科技厅项目(2013JY0081);绿色催化四川省高校重点实验室开放基金项目(LYJ1405)

作者简介:廖琴瑶(1993-),女,硕士研究生,研究方向为环境监测及环境功能材料,lqyw168@163.com;袁东(1968-),女,博士,教授,研究方向为环境监测及环境功能材料,通讯联系人,Yuandong68@126.com。

水、盐酸、氢氧化钠、无水乙醇、刚果红, AR, 成都市科龙化工试剂厂生产。

## 1.2 实验仪器

AR1140 电子天平; UV-1100 紫外-可见分光光度计; DHG-9140B 恒温鼓风干燥箱; PHSJ-3F 实验室 pH 计; TDL-40B 台式低速离心机; JHS-1/90 电子恒速搅拌机; HZS-H 水浴振荡器; XL-3 箱形高温炉。

## 2 材料与方法

### 2.1 吸附材料的制备

#### 2.1.1 磁性基质 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的制备

以  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  为原料, 分别配制成 1 mol/L 和 0.5 mol/L 的溶液, 保证  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  的摩尔比为 2:1, 分别取  $\text{FeCl}_3$  和  $\text{FeCl}_2$  溶液各 50 mL 混合成 100 mL 溶液, 滴加氨水至  $\text{pH} = 10 \sim 11$ ,  $80^\circ\text{C}$  水浴振荡 10 min。振荡完成后, 取出烧杯, 在磁铁吸引下倒掉上层清液, 用无水乙醇和去离子水洗涤沉淀 3 次, 然后置于烘箱中于  $60^\circ\text{C}$  干燥 8 h, 得到磁性基质四氧化三铁。

#### 2.1.2 NiCr 水滑石的制备

采用水热法制备镍铬类水滑石 (NiCr-LDHs)。分别配置 0.1 mol/L 的  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  及 1 mol/L 的尿素, 移取 12.3 mL  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、6.2 mL  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、21.5 mL 尿素混合成溶液, 然后将混合后的溶液倒入反应釜中, 并在恒温鼓风干燥箱中以  $150^\circ\text{C}$  陈化 48 h, 待其自然冷却后取出。用去离子水离心洗涤至上清液  $\text{pH}$  达到中性时停止洗涤, 再将其放入  $60^\circ\text{C}$  的恒温鼓风干燥箱中干燥 24 h, 即得 NiCr-LDHs。

#### 2.1.3 磁性 NiCr 水滑石的制备

取 1.000 0 g NiCr-LDHs 和 0.010 0 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  放入烧杯中, 加入 30.00 mL 无水乙醇, 用电子恒速搅拌机以一定速度搅拌 6 h, 并在温度为  $60^\circ\text{C}$  的恒温鼓风干燥箱中干燥 6 h, 即可得到  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiCr-LDHs}$ 。

### 2.2 吸附剂的测试与表征

利用 X 射线衍射仪 (XRD) 表征吸附剂晶体结构。利用扫描电子显微镜 (SEM) 进行形貌分析。利用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 进行有机官能团鉴定及结构分析。利用比表面积分析仪 (BET) 测定吸附剂的比表面及孔分布。利用振动样品磁强计 (VSM) 分析材料的磁学性能。利用紫外-可见分光光度计测定刚果红溶液的吸光度。

### 2.3 吸附试验

将一定量的磁性 NiCr 水滑石加入到容量为 250 mL 锥形瓶中, 再加入 100 mL 一定浓度的刚果红模拟废水溶液, 于转速为 180 r/min 的恒温振荡器中振荡一定时间, 取上层清液用  $0.45 \mu\text{m}$  的滤膜过滤后, 用紫外分光光度计在波长为 497 nm 处测定溶液中刚果红的浓度。

磁性水滑石对刚果红的吸附量的计算式为:

$$q = [(C_0 - C_t)V \times 10^{-3}] / m$$

$$R = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100\%$$

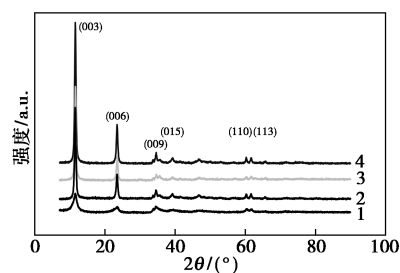
式中:  $q$  为吸附容量, mg/g;  $C_0$ 、 $C_t$  分别为初始质量浓度和终态质量浓度, mg/L;  $V$  为吸附溶液的体积, mL;  $m$  为磁性水滑石的质量, g;  $R$  为去除率。

## 3 结果与分析

### 3.1 材料的表征

#### 3.1.1 X 射线衍射分析 (XRD)

NiCr-LDHs 以及不同的  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiCr-LDHs}$  的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可以看出, 制备的 NiCr-LDHs 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiCr-LDHs}$  均出现了水滑石层状结构的 (003)、(006)、(009)、(110) 和 (113) 特征衍射峰, 峰型尖且窄, 表明 NiCr-LDHs 赋予了磁性后, 仍然具有水滑石典型的层状结构, 且纯度和结晶度较高。并且随着  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的质量的增加,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiCr-LDHs}$  的特征衍射峰 (003)、(006) 强度出现明显的降低, 说明随着磁性基质加入量的增加, 水滑石的层状结构受到了影响, 制得的产物结晶度减弱。此外, 在以上各样品的 XRD 谱图中观察到弱的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶相的特征衍射峰, 这是由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  处于高度分散状态, 且  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  相对于 NiCr-LDHs 含量低, 不容易被观测到。这和郑崇辉等<sup>[17]</sup>的研究结果相符合。



1—NiCr-LDHs; 2—5%  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiCr-LDHs}$ ;  
3—3%  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiCr-LDHs}$ ; 4—1%  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiCr-LDHs}$

图 1 NiCr-LDHs 与  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiCr-LDHs}$  的 XRD 谱图

### 3.1.2 扫描电子显微镜分析(SEM)

NiCr-LDHs 与  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiCr-LDHs}$  的 SEM 分析结果如图 2 所示。由图 2(a) 中可以看出, NiCr-LDHs 为片状结构。由于制备过程中未添加表面活性剂或没有进行超声分散, 导致其片状结构出现了团聚现象。由图 2(b) 中可以看出,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒负载到 NiCr-LDHs 的表面。

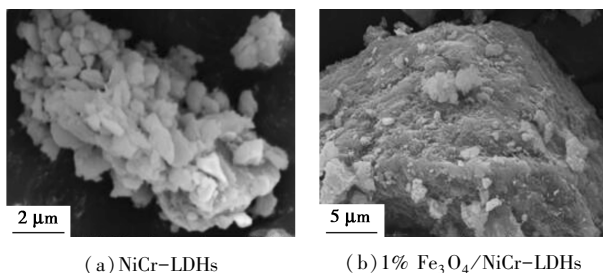
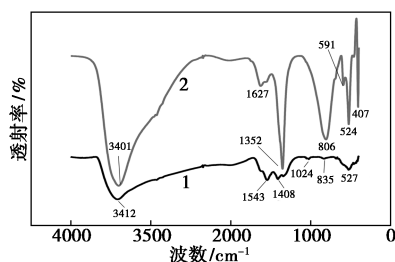


图 2 NiCr-LDHs 与磁性 NiCr-LDHs 的 SEM 图

### 3.1.3 傅里叶变换红外光谱分析(FT-IR)

利用 FT-IR 在波数范围为  $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$  范围内探究 NiCr-LDHs 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiCr-LDHs}$  分子的结构和表面官能团。NiCr-LDHs 与  $1\% \text{ Fe}_3\text{O}_4/\text{NiCr-LDHs}$  的红外光谱如图 3 所示。由图 3 可以看出, NiCr-LDHs 与  $1\% \text{ Fe}_3\text{O}_4/\text{NiCr-LDHs}$  的官能团结构基本无变化。 $3\,400 \text{ cm}^{-1}$  附近有 1 个宽的吸收峰, 归属于层间水及材料中 O—H 的伸缩振动, 表明材料表面含有丰富的羟基。 $1\,620 \text{ cm}^{-1}$  左右出现的峰为结晶水中—OH 的弯曲振动峰。 $1\,350 \text{ cm}^{-1}$  附近出现的谱峰为  $\text{CO}_3^{2-}$  中 C—O 的不对称伸缩振动,  $400 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$  出现的峰代表层中晶格氧振动吸收峰, 如 Ni—Cr—O、Fe—O 的伸缩振动和弯曲振动。



1—NiCr-LDHs; 2— $1\% \text{ Fe}_3\text{O}_4/\text{NiCr-LDHs}$

图 3 NiCr-LDHs、 $1\% \text{ Fe}_3\text{O}_4/\text{NiCr-LDHs}$  的 FT-IR 图

### 3.1.4 比表面积分析(BET)

通过对  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiCr-LDHs}$  进行氮气吸附-脱附表征, 考察了  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiCr-LDHs}$  的比表面积与孔径分布, 结果测得材料的 BET 比表面积为  $79.108 \text{ m}^2/\text{g}$ ; langmuir 比表面积为  $131.54 \text{ m}^2/\text{g}$ ; 单点吸附

比孔容为  $0.362 \text{ mL/g}$ ; 单点总孔吸附平均孔径 ( $4 \text{ V/A}$  by BET) 为  $16.539 \text{ nm}$ 。因此, 制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiCr-LDHs}$  具有较大的比表面积。

### 3.1.5 磁学性能分析

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiCr-LDHs}$  的磁滞回线如图 4 所示。由图 4 中可以看出,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiCr-LDHs}$  的矫顽力接近于零, 说明其为超顺磁性的材料, 且磁化强度随外部磁场的增加而逐渐增大, 达到饱和磁化状态的饱和磁化强度为  $1.105 \text{ emu/g}$ 。由图 4 内插图可知, 在外加磁场作用下, 磁性材料聚集在磁铁周围, 能快速从溶液中分离。

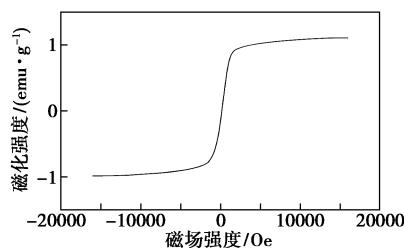


图 4  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiCr-LDHs}$  的磁滞回线图

## 3.2 磁性 NiCr 水滑石吸附性能的研究

### 3.2.1 振荡时间对吸附刚果红效果的影响

以  $0.05 \text{ g}$   $1\% \text{ Fe}_3\text{O}_4/\text{NiCr-LDHs}$  为吸附剂, 在 pH 保持不变、 $50 \text{ mg/L}$  的刚果红溶液  $100 \text{ mL}$ 、 $25^\circ\text{C}$  条件下, 考察振荡时间对吸附刚果红的影响, 结果如图 5 所示。由图 5 可以看出, 在前  $10 \text{ min}$   $1\% \text{ Fe}_3\text{O}_4/\text{NiCr-LDHs}$  对刚果红的吸附量随振荡时间的延长而快速增加, 这是由于磁性水滑石在刚开始吸附时, 表面的吸附活性位点多, 且初始刚果红的浓度较高; 振荡时间从  $10 \text{ min}$  延长至  $30 \text{ min}$ , 吸附量也随振荡时间的增加而增加, 但增加趋势缓慢, 这是由于随着时间的延长, 材料表面的活性位点减少, 且一部分的刚果红分子被吸附;  $30 \text{ min}$  以后吸附量基本保持不变, 这是由于材料的表面位点几乎全都参与了吸附, 且对刚果红的吸附基本达到饱和。因此, 实验选择振荡时间为  $30 \text{ min}$ , 确保吸附达到平衡。

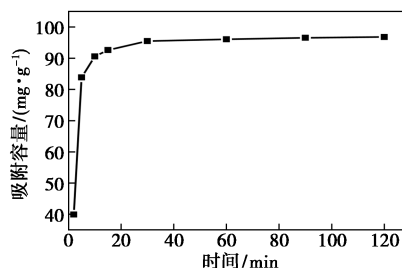


图 5 振荡时间对刚果红吸附的影响

### 3.2.2 pH 对吸附的影响

在 100 mL 质量浓度为 50 mg/L 的刚果红溶液中加入 0.05 g 1%  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiCr-LDHs}$ , 在振荡时间为 30 min、25℃ 条件下调节溶液的 pH 在 4~10 之间, 考察不同 pH 下材料对吸附刚果红的影响, 结果如图 6 所示。由图 6 可以看出, 在 pH 为 4~5 范围内,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiCr-LDHs}$  对刚果红的吸附量降低缓慢; 当 pH 达到 5 以后, 吸附容量明显降低。这是由于随着 pH 的增加, 溶液中的  $\text{OH}^-$  将与刚果红竞争取代水滑石层间的  $\text{CO}_3^{2-}$ , 从而导致  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiCr-LDHs}$  对刚果红的吸附明显降低, 说明酸性条件下更有利于  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiCr-LDHs}$  对刚果红的吸附。因此, 之后的实验选择溶液 pH 为 4.5 来进行。

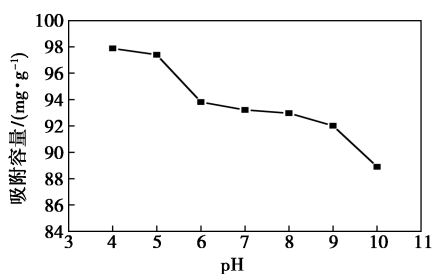
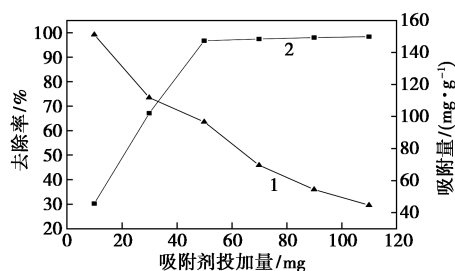


图 6 pH 对刚果红吸附的影响

### 3.2.3 磁性镍铬水滑石用量对吸附刚果红的影响

在 pH 为 4.5、振荡时间为 30 min、25℃ 条件下, 在 100 mL 初始质量浓度为 50 mg/L 的刚果红溶液中改变  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiCr-LDHs}$  的投加质量, 考察磁性镍铬水滑石质量对刚果红吸附量与去除率的影响, 结果如图 7 所示。从图 7 中可以看出, 吸附剂投加量对吸附刚果红具有较大影响, 当材料投加质量由 0.01 g 增加到 0.05 g 时, 磁性水滑石对刚果红的去除率由 30.22% 增加到 96.68%, 这是由于随着材料质量的增加, 为刚果红提供的吸附点位增多; 当  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiCr-LDHs}$  投加质量由 0.05 g 增加到 0.11 g 时, 刚果红的去除率增加幅度很小, 这是由于刚果红



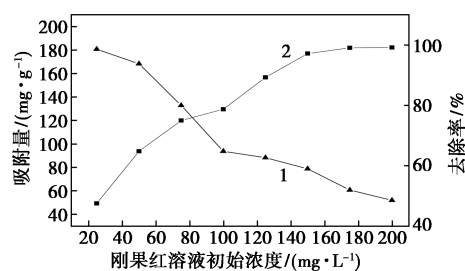
1—吸附容量; 2—去除率

图 7 1%  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiCr-LDHs}$  投加量对刚果红吸附的影响

差不多完全被吸附。另外, 随着  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiCr-LDHs}$  投加质量的增加, 材料对水中刚果红的单位吸附量逐渐减低, 这是因为随着材料的增加会使吸附剂表面处于不饱和状态的吸附点位增多。从经济成本方面考虑, 实验选择  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiCr-LDHs}$  的投加质量为 0.050 g。

### 3.2.4 刚果红溶液初始质量浓度对吸附效果的影响

刚果红溶液初始质量浓度对吸附效果的影响如图 8 所示。由图 8 可以看出, 刚果红溶液的初始质量浓度对  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiCr-LDHs}$  吸附刚果红的吸附量具有较大影响, 随着刚果红溶液初始质量浓度的增加, 其吸附量逐渐增大, 这主要是因为达到吸附平衡之前, 随着刚果红溶液初始质量浓度的增加, 刚果红与吸附剂的接触面大大增加, 充分利用了材料表面的吸附位点, 从而提高了吸附效率。但随着刚果红溶液初始质量浓度的逐渐增大,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiCr-LDHs}$  对刚果红溶液的去除率呈现出下降的趋势, 这是由于体系中吸附剂的量是一定的, 当溶液中刚果红的质量浓度增加到一定值时, 吸附剂表面的活性位点逐渐达到饱和状态, 使得溶液中未吸附的刚果红分子之间自身发生碰撞, 导致其与  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiCr-LDHs}$  表面接触的几率大大减小, 因此对刚果红的去除率反而呈现下降的趋势。综合考虑, 选择刚果红溶液的初始质量浓度为 50 mg/L。



1—去除率; 2—吸附容量

图 8 刚果红溶液初始浓度不同对吸附的影响

### 3.2.5 吸附动力学研究

通过对  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiCr-LDHs}$  吸附刚果红的动力学进行研究, 当刚果红的质量浓度为 50 mg/L 时, 相关的线性拟合数据如表 1 所示。由表 1 可以看出, 准一级动力学的相关系数  $R^2 = 0.797$ , 平衡吸附量  $q_e$  为 15.53 mg/g, 与实验值相比, 相差较大。准二级动力学相关系数  $R^2 = 0.9997$ , 平衡吸附量  $q_e$  为 98.04 mg/g, 与实验所得数据相吻合。说明  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiCr-LDHs}$  对刚果红的吸附符合准二级动力学模型。

表 1 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/NiCr-LDHs 对刚果红的吸附动力学参数

准一级动力学方程		
$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_1 / (\text{min}^{-1})$	$R^2$
15.5289	-0.0511	0.8309
准二级动力学方程		
$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2 / [\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}]$	$R^2$
98.04	0.00794	0.9997

### 3.2.6 等温吸附模型

磁性镍铬水滑石吸附刚果红的相关线性拟合参数如表 2 所示。由表 2 可以看出, Langmuir 与 Freundlich 模型的  $R^2$  分别为 0.984 1、0.976 4, 因此, 2 种模型都可以较好地描述 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/NiCr-LDHs 对刚果红的吸附, 表明吸附剂对刚果红的吸附既具有物理吸附又具有化学吸附。但 Langmuir 吸附等温线模型能够更好地表述刚果红在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/NiCr-LDHs 上的吸附行为, 为单层且均衡的吸附。

表 2 磁性镍铬水滑石吸附刚果红的等温线参数

Langmuir 吸附模型			
$R^2$	$q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_L / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$R_L$
0.9841	192.31	0.1486	0.05819
Freundlich 吸附模型			
$R^2$	$k_F / (\text{mg}^{-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1})$	$n$	
0.9764	65.76	4.4643	

### 3.2.7 吸附热力学研究

磁性镍铬水滑石吸附刚果红的热力学参数如表 3 所示。由表 3 可以看出, 在 303、323、343 K 这 3 个温度下, 自由能变  $\Delta G$  均为负值, 说明磁性镍铬水滑石吸附刚果红的反应是自发进行的; 并且自由能变  $\Delta G$  随着温度增加而逐渐降低, 表明在反应中温度越高, 越容易进行吸附行为。

表 3 磁性镍铬水滑石吸附刚果红的热力学参数

温度/K	$\Delta G / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
303	-8.90		
323	-10.63	17.19	86.12
343	-12.35		

## 4 结论

采用水热合成法成功制备出 NiCr-LDHs, 然后将 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 与 NiCr-LDHs 进行组装, 合成出了磁性镍铬水滑石。XRD、SEM、FT-IR、BET、VSM 对其表征结果表明, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/NiCr-LDHs 是具有较大比表面且为超顺磁性的层状结构材料。以刚果染料红作为吸附降解的目标污染物, 考察吸附时间、初始 pH、吸附剂投加量、刚果红初始质量浓度等对吸附效果的影

响, 结果表明, 在 25℃、pH=4.5、吸附时间为 30 min 时, 0.050 g 的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/NiCr-LDHs 对质量浓度为 50 mg/L 的刚果红去除率达 96.68%; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/NiCr-LDHs 对刚果红的吸附符合 Langmuir 等温吸附方程, 吸附动力学符合准二级动力学模型。吸附热力学研究表明, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/NiCr-LDHs 对刚果红的吸附是自发进行的。将磁铁放置在吸附后的溶液的容器外侧, 采用磁分离技术能够很好的将其分离、回收再利用。

## 参考文献

- [1] Chao Y C, Ho T H, Cheng Z J, *et al.* A study on combining natural dyes and environmentally-friendly mordant to improve color strength and ultraviolet protection of textiles[J]. *Fibers & Polymers*, 2017, 18(8):1523-1530.
- [2] Mao Y H, Guan Y, Song Q S, *et al.* Application of laccase and lipopeptide in rinsing procedure of cotton fabric dyed with reactive dye[J]. *Fibers & Polymers*, 2015, 16(10):2202-2214.
- [3] Sudarshan K, Maruthaiya K, Kotteeswaran P, *et al.* Reuse the pulp and paper industry wastewater by using fashionable technology[J]. *Applied Water Science*, 2016, 7(6):3317-3322.
- [4] Gasanov A A, Suleimanov G Z, Kelbaliev G I. Liquid-phase extraction treatment of wastewater of paint and varnish production facilities in the extractor with mixer[J]. *Journal of Water Chemistry & Technology*, 2016, 38(6):336-341.
- [5] Ayaz M, Ayaz M, Ali F, *et al.* Synthesis of symmetric bridged bis-pyrazolone based metal complex acid dyes and their applications on leather[J]. *Journal of Fluorescence*, 2018, 28(5):1181-1193.
- [6] 黄月, 宋丽凤. 吸附法处理染料废水的研究进展[J]. *染料与染色*, 2018, 55(2):58-61.
- [7] 方涛, 徐霞, 邓丽娟, 等. 光电催化氧化法脱色处理刚果红染料废水[J]. *化工环保*, 2014, 34(6):515-519.
- [8] Bai-Yang W, Yue Z, Pan Q, *et al.* Treatment of symmetric bridged bis-pyrazolone based metal complex acid dyes and their applications on leather[J]. *China Water & Wastewater*, 2018, 34(14):80-83.
- [9] 刘梦, 戚秀芝, 张科亭, 等. 非均相催化臭氧氧化法深度处理染料废水[J]. *环境污染与防治*, 2018, 40(5):572-576.
- [10] Liang J, Cui L, Wang X, *et al.* Study on the treatment of dye wastewater by electrocoagulation[C]. *International Conference on Remote Sensing*, 2011.
- [11] Yin K, Wang T, Zhang J, *et al.* The effects of gamma ray irradiation on the photocatalytic efficiency: A way to enhance the Lewis acid-base interaction between Ag<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>, and Congo Red[J]. *Materials Letters*, 2013, 113(2):17-19.
- [12] 赵宁, 廖立兵. 水滑石类化合物及其制备、应用的研究进展[J]. *材料导报*, 2011, 25(17):543-548.
- [13] 顾怡冰, 马崑文, 万金泉, 等. 类水滑石复合材料吸附去除水中硫酸根离子[J]. *环境科学*, 2016, 37(3):1000-1007.
- [14] Xu M, Bi B, Xu B, *et al.* Polyoxometalate-intercalated ZnAlFe-layered double hydroxides for adsorbing removal and photocatalytic degradation of cationic dye[J]. *Applied Clay Science*, 2018, 157:86-91.
- [15] 尚松川, 杨保俊, 张睿辰, 等. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnMgAl 类水滑石的制备及其在软聚氯乙烯阻燃中的应用[J]. *复合材料学报*, 2017, 34(8):1667-1673.
- [16] 张琪, 罗琳, 张嘉超, 等. 磁性水滑石快速吸附水体中 Cu(II) 离子[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(9):4339-4344.
- [17] 郑崇辉. 磁性水滑石的制备与表征[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2007. ■