

新型磁性氧化石墨烯的制备及其对 Cd^{2+} 的吸附性能

鲁逸飞¹, 王黎^{1,2*}, 李钰琦¹, 覃刘平¹, 余杨¹

(1. 武汉科技大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430081;

2. 武汉科技大学环境污染绿色控制与修复技术研究中心, 湖北 武汉 430081)

摘要:通过对改良 Hummers 法制备的氧化石墨烯(GO)进行磁性负载得到一种磁性氧化石墨烯(MGO),并通过 β -环糊精改性制备了一种功能化磁性氧化石墨烯(MGO/CD),研究了MGO/CD对水体中 Cd^{2+} 的吸附性能。通过形貌表征可以看出,GO被成功磁性负载,并接枝上了 β -环糊精;磁强振动仪测试表明,MGO/CD的饱和磁化强度达到67.55 emu/g,吸附材料的磁性能良好。吸附实验表明,在温度为303 K,吸附量随着pH的升高而增大,最高可达到193.8 mg/g,吸附过程符合Langmuir等温吸附模型与准二级动力学模型。外加磁场分离并重复利用5次,MGO/CD的吸附率依然稳定在93%以上,是一种对 Cd^{2+} 吸附性能优良的吸附剂。

关键词:氧化石墨烯;磁性吸附剂;镉离子;重复利用性

中图分类号:X522

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)05-0137-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.05.031

Preparation of novel magnetic graphene oxide and its adsorption properties for Cd^{2+}

LU Yi-fei¹, WANG Li^{1,2*}, LI Yu-qi¹, QIN Liu-ping¹, YU Yang¹

(1.School of Resources and Environment Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 2.Research Center of Green Control and Restoration Technology for Environmental Pollution, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: A kind of magnetic graphene oxide (MGO) is obtained by magnetic loading with graphene oxide (GO) that is prepared by the modified Hummers method, and then modified by β -cyclodextrin to obtain a kind of functional magnetic graphene oxide (MGO/CD). The absorption property of MGO/CD to Cd^{2+} in wastewater is studied. Morphological characterization shows that GO is successfully magnetic-loaded, and grafted with β -cyclodextrin. Magnetometer characterization shows that the saturation magnetization of MGO/CD reaches 67.55 $\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$, which proves that MGO/CD has a high magnetic performance. The adsorption experiments show that the adsorption capacity of MGO/CD increases with the rising pH values at 303 K, and reaches the maximum adsorption capacity 193.68 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ at pH=8. The adsorption process well accords with Langmuir isotherm adsorption model and pseudo-second-order kinetics model. Desorption experiments by magnetic separation indicate that the adsorption rate of MGO/CD remains above 93% after it has been employed for 5 cycles. MGO/CD is an adsorbent with excellent adsorption properties for Cd^{2+} .

Key words: graphene oxide; magnetic adsorbent; cadmium ion; reusability

镉离子(Cd^{2+})是目前废水中最有害、有毒的重金属之一^[1]。水体环境受到 Cd^{2+} 污染后会导致人体慢性中毒^[2]。目前 Cd^{2+} 处理方法主要包括:化学沉淀法^[3]、生物处理法^[4]、物理处理法^[5]。化学沉淀法易引起二次污染,生物处理法修复过程较慢,故考虑用吸附法来吸附水体中的 Cd^{2+} ,一方面吸附剂的反应速度快、经济性高、输出能量少^[6];另一方面可以循环利用、再生性强^[7]。

目前常见的吸附材料包括活性炭^[8]、矿物吸附

剂中的膨润土^[9]与沸石^[10]、可实现废弃物的回收利用的天然生物材料^[11](主要包括壳聚糖^[12]、木质素^[13]和海藻酸钠^[14])以及石墨烯族材料,其中GO在石墨烯原有的六元碳环上引入了大量的环氧基、羟基、羧基等含氧官能团,提供了更多的吸附位点^[15],但是不容易从水溶液中分离出来,相邻片层间容易发生聚集或堆叠,减小了有效比表面积,影响吸附性能。磁分离技术是目前比较流行的一种分离技术,吸附后的样品可以在较低的磁场下进行磁分

收稿日期:2019-07-26;修回日期:2020-03-06

基金项目:湖北省技术创新专项(2019ACA152)

作者简介:鲁逸飞(1994-),男,硕士研究生,研究方向为水处理技术,luizfly@sina.com;王黎(1960-),男,博士,教授,研究方向为矿冶废弃物化学处理与有价金属回收,通讯联系人,wangliwkd@163.com。

离^[16]。闫洪志等^[17]合成了一种 MGO 复合材料,并测试了该材料对水中 Pb²⁺ 的吸附性能;Miao 等^[18]将 MGO 用于对水体中四环素的吸附。刘闯等^[19]制备的 MGO 也用于对 Cd²⁺ 的吸附。

笔者利用 β -环糊精选择性包结的能力对其进行改性(MGO/CD),环糊精的空腔内部亲水、外部疏水,这种空腔结构可以和 Cd²⁺ 结合形成主客体包合物,可以进一步提高 MGO 的吸附性能。通过 XRD、红外、VSM 等测试手段对 MGO/CD 进行分析。考察 pH、温度、初始 Cd²⁺ 浓度对 Cd²⁺ 吸附性能的影响及其吸附动力学与等温线模型,并通过磁分离进行循环利用。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

天然鳞片石墨、高锰酸钾、双氧水(30%)、浓硫酸(质量分数为 98%)、三氯化铁(FeCl₃·6H₂O)、二氯化铁(FeCl₂·4H₂O)、氨水(质量分数为 28%)、无水乙醇、聚乙二醇、 β -环糊精。

X 射线衍射仪(D8 Advance)、傅里叶红外光谱仪(VERTEX70)、JEM2100UHR 透射电镜(TEM)、CJ78-1 磁力搅拌器、振能六联水浴锅、SHZ-82A 水浴恒温振荡器、Zetasizer Nano ZS 90 激光粒度仪、磁强样品振动仪(VSM,Quantum Design 公司生产)。

1.2 样品制备

1.2.1 GO 的制备

氧化石墨烯通过改良的 Hummers 法制备,具体步骤如下:干燥的烧杯中加入 230 mL 浓硫酸(98%)和 5 g NaNO₃,0~5℃ 冰水浴条件下冷却。环境温度在 0~5℃ 时,加入 10 g 天然鳞片石墨,搅拌 2.5 h。缓慢加入 30 g KMnO₄,控制反应温度不超过 20℃。将烧杯放在 35~40℃ 的恒温油浴中搅拌 2 h 后,加入 460 mL 去离子水,将反应温度控制在 98℃ 左右。继续搅拌 15~20 min,加入大量的去离子水停止反应。然后加入 25 mL 双氧水(30%),从棕黑色变为鲜亮的黄色。趁热过滤,用稀盐酸(体积比为 1:10)对产物进行洗涤,最后将产物反复水洗至中性且无 SO₄²⁻(SO₄²⁻ 用 BaCl₂ 溶液检测)。

1.2.2 MGO 的制备

称取 4.26 g 三氯化铁(FeCl₃·6H₂O)和 1.55 g 二氯化铁(FeCl₂·4H₂O),量取 70 mL 去离子水,一起加入到 100 mL 三口烧瓶中,N₂ 保护下,60℃ 以 200 r/min 搅拌,滴加氨水直到有黑色沉淀生成,在 N₂ 下 60℃ 静止 1 h,过滤洗涤,60℃ 真空干燥。

称取一定量 Fe₃O₄,加 2 mL 聚乙二醇 600 以及一定量的无水乙醇,N₂ 保护下超声 30 min。称取 0.5 g 制备好的 GO,加一定量的无水乙醇,搅拌 50 min,将超声过的 Fe₃O₄ 分散液与 GO 分散液混合,在氮气保护下超声搅拌 1.5 h。离心后反复水洗,60℃ 真空干燥 30 h 制得 MGO。

1.2.3 MGO/CD 的制备

称取一定量的磁性氧化石墨烯溶解在 120 mL 去离子水中,超声分散 1 h,加入 2 mL 氨水,室温搅拌 10 min。加入 4 g β -环糊精,在 60℃ 水浴下搅拌 5 h,静置 3 h 后通过磁分离得到样品。产物用无水乙醇与超纯水反复洗涤,60℃ 真空干燥 36 h 后得到 MGO/CD。

1.2.4 吸附性能测试

用 Cd(NO₃)₂ 配制 Cd²⁺ 储备液,取 50 mL 配置后的 Cd²⁺ 溶液于 250 mL 锥形瓶中,加入 25 mg MGO/CD。通过恒温振荡(SHZ-82 型回旋式数显气浴恒温振荡器)使吸附剂快速分散,最后通过外加磁场将固液分离,取上清液测量 Cd²⁺ 浓度。

MGO/CD 对 Cd²⁺ 的平衡吸附容量为:

$$q_e = [(c_0 - c_e)/m]V \quad (1)$$

MGO/CD 对 Cd²⁺ 的平衡吸附效率为:

$$\eta = (c_0 - c_e)/c_0 \quad (2)$$

其中: q_e 为 MGO/CD 对 Cd²⁺ 的平衡吸附容量,mg/g; c_0 为初始 Cd²⁺ 溶液质量浓度,mg/L; c_e 为吸附平衡时 Cd²⁺ 溶液质量浓度,mg/L; m 为 MGO/CD 质量,g; V 为吸附 Cd²⁺ 溶液体积,L。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

利用 TEM 技术对所制备材料的形貌与尺寸进行表征,结果如图 1 所示。从图 1(a)中可以看出,通过共沉淀法制备的四氧化三铁纳米粒子已成功负载在具有褶皱状的氧化石墨烯表面。从图 1(b)中

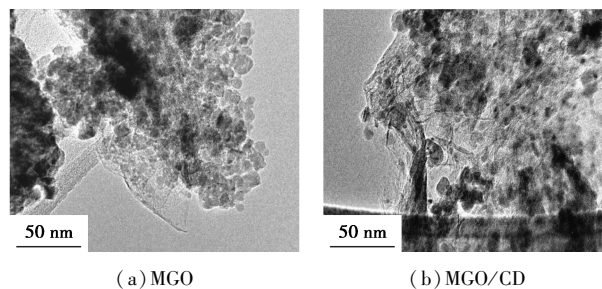
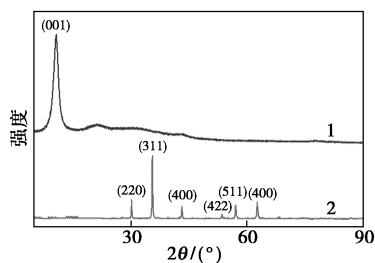


图 1 磁性氧化石墨烯(MGO)及环糊精接枝磁性氧化石墨烯(MGO/CD)的透射电镜图

可以看出,磁性氧化石墨烯经过 β -环糊精修饰后, β -环糊精像一层膜覆盖在原有的磁性氧化石墨烯表面,可以更好地改善材料的水溶性,也充分说明 β -环糊精接枝成功。

2.2 XRD 分析

为了进一步确定氧化石墨烯是否制备成功以及MGO/CD是否成功负载上磁性,利用X射线衍射仪(XRD)对产物进行表征并确定其晶体结构,如图2所示。从图2中谱线1可以看出,通过改良Hummers法制备的GO在 2θ 为 10.5° 处出现了1个反映氧化石墨烯(001)平面的特征峰。通过布拉格方程 $2d\sin\theta=n\lambda$ (其中 $\lambda=0.154\text{ nm}$)可以算出制备的氧化石墨烯层间距约为 0.215 nm 。从图2中谱线2可以看出,制备的MGO/CD在 2θ 为 30.1° 、 35.4° 、 43.1° 、 53.4° 、 56.9° 、 62.5° 处出现6个特征峰,根据Jade中PDF卡片89-3854可知,分别对应于四氧化三铁的(220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440)晶面,说明 Fe_3O_4 成功负载在该材料上。 2θ 为 10.5° 处GO的特征峰消失,说明经过磁性负载与环糊精改性后,GO不再发生片层堆积,说明其结晶能力下降。



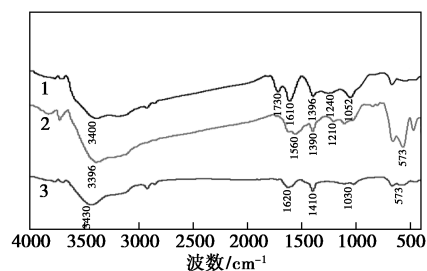
1—GO;2—MGO/CD

图2 氧化石墨烯(GO)及MGO/CD的X射线衍射图

2.3 FT-IR 分析

氧化石墨烯、磁性氧化石墨烯、 β -环糊精接枝磁性氧化石墨烯的红外光谱图如图3所示。由图3中谱线1可以看出,在 3400 cm^{-1} 附近较宽的峰是GO的—OH的伸缩振动峰, 1730 、 1610 cm^{-1} 处分别为GO中 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动峰, 1396 cm^{-1} 处为GO中叔羟基的特征峰, 1240 cm^{-1} 与 1052 cm^{-1} 处均为GO中 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 环氧基的伸缩振动峰。由图3中谱线2可以看出, 3396 cm^{-1} 附近为—OH较宽的伸缩振动峰, 1560 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动峰, 1390 cm^{-1} 处为叔羟基的特征峰, 1210 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 环氧基的伸缩振动峰,均与图3中谱线1附近的波长相对应,但是在 573 cm^{-1} 出现了 $\text{Fe}-\text{O}$

的伸缩振动峰,说明氧化石墨烯已经磁性负载成功。从图3中谱线3可以看出, 3430 cm^{-1} 处为GO与 β -环糊精中—OH的振动, 1620 cm^{-1} 处为GO中 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动, 1410 cm^{-1} 处为 β -环糊精中 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动峰, 1030 cm^{-1} 处为 β -环糊精中反对称糖苷 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的振动, 573 cm^{-1} 与图3中谱线2中 $\text{Fe}-\text{O}$ 的伸缩振动峰相对应,说明MGO/CD制备成功。



1—GO;2—MGO;3—MGO/CD

图3 氧化石墨烯(GO)、MGO、MGO/CD的红外光谱图

2.4 VSM 分析

为了确定该吸附剂是否满足磁分离的条件,通过磁强样品振动仪(VSM, Quantum Design公司生产)对该吸附剂进行磁性能分析,结果如图4所示。从图4中可以看出,MGO/CD的磁滞回线经过原点,说明制备的材料具有超顺磁性,且没有矫顽力。研究表明,当材料的饱和磁化强度大于 16.3 emu/g 时,可以满足吸附剂与被吸附材料磁分离的需求^[21],MGO/CD的饱和磁化强度达到 67.55 emu/g ,因此是一种分离性能良好的吸附剂。

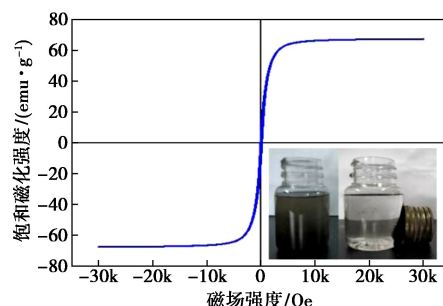


图4 MGO/CD的磁滞回线图及其分散液加入磁场前后变化(插图)

2.5 MGO/CD对 Cd^{2+} 的吸附性能分析

2.5.1 溶液初始pH对吸附性能的影响

通过Zetasizer Nano ZS 90型激光粒度仪测定MGO/CD表面的Zeta电位值,可以判断其表面电荷受到pH的影响,结果如图5所示。

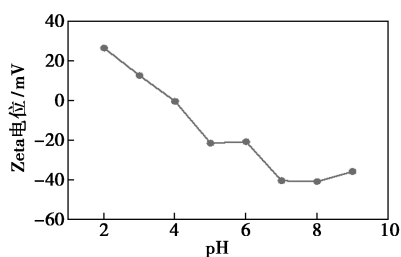
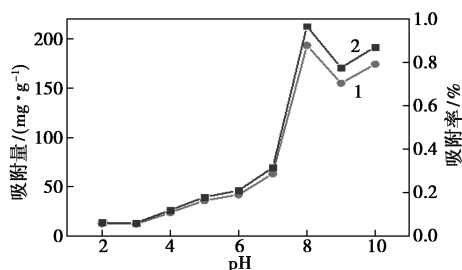


图 5 Zeta 电位随 pH 的变化情况

由图 5 中可以看出,当 pH 不同时,MGO/CD 表面的 Zeta 电位也不相同,当 pH 在 2~9 之间变化时,MGO/CD 的表面电荷与 pH 大致成反比,当 pH 约为 4 时,表面电荷由正变为负,说明该吸附剂的等电位为 4。当 pH>4 时,该吸附剂表面带负电荷,对带正电荷的污染物如重金属离子的吸附效果更佳;当 pH 进一步增大时,Zeta 电位也在进一步降低,表面的负电荷也不断积累,对镉离子的吸附量理论上也会更大。

为了进一步评估该吸附剂受到 pH 的影响,在温度为 303 K 及不同 pH 条件下进行吸附实验,结果如图 6 所示。



1—吸附量;2—吸附率

图 6 MGO/CD 随 pH 的变化情况

由图 6 中可以看出,随着 pH 的升高,MGO/CD 吸附量也随之增加,但是当 pH=8 时,在碱性条件下形成了 Cd(OH)₂ 沉淀,导致吸附量快速增加,Cd²⁺减少。

2.5.2 温度对吸附性能的影响

溶液温度对吸附性能的影响如图 7 所示。由图 7 中可以看出,温度从 293 K 到 303 K,吸附量保持上升趋势,说明在温度较低的时候,吸附尚未达到平衡,随着反应温度提升,吸附速率变快,使得 MGO/CD 的吸附量不断增加。当温度从 303 K 升高到 323 K 时,吸附性能会降低。说明该吸附放热,一旦达到了吸附平衡,吸附效率会降低,故 303 K 为该吸附剂的最佳吸附温度。吸附量的变化范围从 184 mg/g 到 193.8 mg/g,说明温度作为影响因素

不显著。

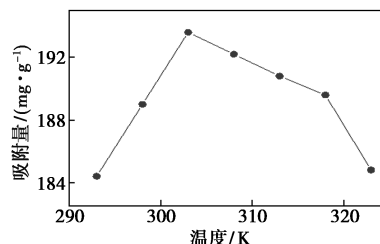


图 7 吸附量随温度的变化

2.5.3 等温吸附研究

MGO/CD 对不同初始质量浓度的 Cd²⁺ 溶液吸附性能的影响如图 8 所示。由图 8 可以看出,在 Cd²⁺ 溶液质量浓度低时,该吸附材料表面有大量吸附位点,随着质量浓度超过 200 mg/L,吸附量逐渐达到平衡。

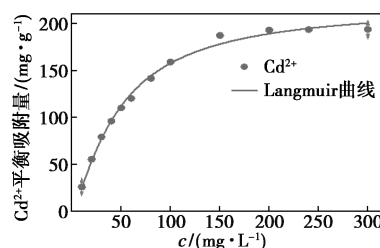


图 8 MGO/CD 对不同初始浓度的 Cd²⁺ 溶液吸附性能的影响

为了进一步探讨 Cd²⁺ 的初始质量浓度对 MGO/CD 吸附的影响,分别采用 Langmuir [式(3)] 和 Freundlich [式(4)] 等温吸附模型进行拟合,结果如表 1 所示。

Langmuir 模型:

$$c_e/q_e = 1/(K_L q_m) + c_e/q_m \quad (3)$$

Freundlich 模型:

$$\ln q_e = \ln K_F + \ln c_e/n \quad (4)$$

其中: c_e 为 Cd²⁺ 平衡质量浓度,mg/L; q_e 为 Cd²⁺ 平衡吸附容量,mg/g; q_m 为 MGO/CD 的饱和吸附容量,mg/g; K_L 为 Langmuir 常数,L/mg; K_F 和 n 为 Freundlich 常数。

表 1 等温吸附参数

参数	Langmuir			Freundlich			
	$K_L/$ (L·mg ⁻¹)	$q_{cal}/$ (mg·g ⁻¹)	R^2	$K_F/$ (mg·g ⁻¹)	n	R^2	
数值	193.68	0.0166	219.57	0.9937	10.8	1.0296	0.9908

由表 1 中可以看出,Langmuir 等温吸附模型的

线性决定系数更高,说明 MGO/CD 为非均质表面,对 Cd²⁺的吸附为单层吸附。并且由 Langmuir 模型拟合的 MGO/CD 对 Cd²⁺的吸附等温线如图 9 所示。

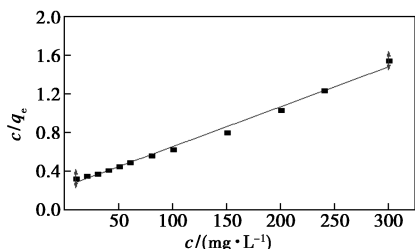


图 9 MGO/CD 对 Cd²⁺吸附的 Langmuir 模型

2.5.4 吸附动力学

为了研究该吸附过程的吸附动力学,采用准一级动力学模型[式(1)]与准二级动力学模型[式(2)]对不同吸附时间的吸附量进行了拟合。吸附时间对吸附效果的影响如图 10 所示,拟合的结果如表 2 与图 11 所示。

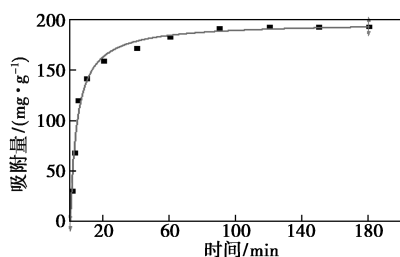


图 10 吸附时间对 MGO/CD 吸附性能的影响

表 2 MGO/CD 吸附 Cd²⁺的动力学参数

参数	$q_{e-exp}/$ ($mg \cdot g^{-1}$)	Langmuir			Freundlich		
		$k_1/$ min^{-1}	$q_{cal}/$ ($mg \cdot g^{-1}$)	R^2	$k_2/(g \cdot$ $mg^{-1} \cdot min^{-1})$	q_e	R^2
数值	193.68	0.176	184.7	0.9763	0.0012	197.79	0.9927

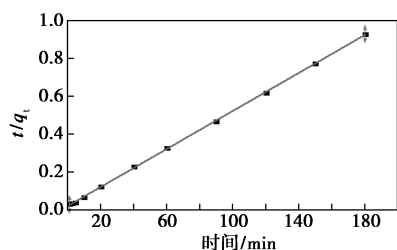


图 11 MGO/CD 的准二级动力学模型

从表 2 可以看出,准一级动力学模型的线性决定系数 R^2 更低,平衡吸附量为 184.7 mg/g,与实际测量值 193.68 mg/g 仍有差距。准二级动力学模型的线性决定系数 R^2 相对较高,达到了 0.9927,计算

得到的平衡吸附量为 197.79 mg/g,比较贴近实验值。由此可见,准二级动力学模型更适合该吸附过程。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (6)$$

其中: q_e 为平衡时的吸附量,mg/g; q_t 为时间为 t 时的吸附量,mg/g; k_1 为一级反应速率常数, min^{-1} ; k_2 为二级反应速率常数, min^{-1} ; t 为吸附时间,min。

2.5.5 MGO/CD 的重复利用

将吸附过后的 MGO/CD 通过外加磁场进行分离并水洗 3 次,随后用一定量 0.1 mol/L NaNO₃ 溶液将吸附剂少量多次洗入离心管中,并放入恒温振荡箱中振荡 12 h,将混合液过 0.45 μm 微孔滤膜。重复上述吸附实验,重复利用情况如表 3 所示。从表 3 中可以看出,经过 5 次解吸后,该吸附剂依然可以达到很高的吸附率,说明该吸附剂具有很强的吸附稳定性。

表 3 MGO/CD 对 Cd²⁺的吸附与解吸

循环次数	1	2	3	4	5
吸附率/%	96.8	96.4	94.5	93.8	93.2
解吸率/%	96.4	95.2	94.1	93.6	93.0

3 结论

(1) 将共沉淀法制备的四氧化三铁与改良的 Hummers 法制备的氧化石墨烯结合,并用 β-环糊精对其进行改性,可以制得具有很强吸附性能的磁性吸附剂 MGO/CD。

(2) MGO/CD 对 Cd²⁺的吸附量随着 pH 的增大而增加,温度为 303 K 时的吸附性能最佳;初始质量浓度超过 200 mg/L 后达到平衡,最佳吸附量为 193.8 mg/g,与文献[19]中 MGO 的吸附效率相比得到进一步提高,吸附过程符合 Langmuir 等温模型与准二级动力学模型。

(3) 经过 5 次重复利用,该吸附剂的吸附效率依然在 93% 以上。

参考文献

- [1] Xu L, Wu D, Liu W, et al. Comparative performance of green rusts generated in FeO-electrocoagulation for Cd²⁺ removal from high salinity wastewater; Mechanisms and optimization[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 237: 495-503.
- [2] 中国有色网. 镉污染对人体有何危害[J]. 新疆有色金属, 2015, 38(6): 48-48.
- [3] Chen Q, Yao Y, Li X, et al. Comparison of heavy metal removals

- from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of precipitates[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2018, 26: 289–300.
- [4] Robinson T. Removal of toxic metals during biological treatment of landfill leachates[J]. *Waste Management*, 2017, 63: 299–309.
- [5] Abdullah N, Yusof N, Lau W, *et al.* Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 76: 17–38.
- [6] Chen H, Qu X, Liu N, *et al.* Study of the adsorption process of heavy metals cations on Kraft lignin[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2018, 139: 248–258.
- [7] Fu Y, Liu X, Chen G. Adsorption of heavy metal sewage on nano-materials such as titanate/TiO₂ added lignin [J]. *Results in Physics*, 2019, 12: 405–411.
- [8] Feng N C, Fan W, Zhu M L, *et al.* Adsorption of Cd²⁺ in aqueous solutions using KMnO₄-modified activated carbon derived from *Astragalus* residue[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2018, 28(4): 794–801.
- [9] Schütz T, Dolinská S, Hudec P, *et al.* Cadmium adsorption on manganese modified bentonite and bentonite-quartz sand blend[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2016, 150: 32–38.
- [10] Obaid S S, Gaikwad D, Sayyed M, *et al.* Heavy metal ions removal from waste water by the natural zeolites[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2018, 5(9): 17930–17934.
- [11] 王宁, 赵晓楠, 王雪, 等. 天然生物材料吸附处理含 Cr 废水的研究[J]. *煤炭与化工*, 2018, 41(10): 152–157, 166.
- [12] Pal P, Pal A. Treatment of real wastewater: Kinetic and thermodynamic aspects of cadmium adsorption onto surfactant-modified chitosan beads[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 131: 1092–1100.
- [13] 孙亚杰, 赵天琪, 张春雷, 等. 糠醛渣木质素接枝聚丙烯酸水凝胶对 Pb²⁺、Cu²⁺、Cd²⁺ 吸附性能研究[J]. *北京林业大学学报*, 2017, 39(12): 102–111.
- [14] 徐萌飞, 安燕, 唐冰, 等. 改性核桃壳/海藻酸钠复合微球制备及其对含 Cr(VI) 污水的吸附处理研究[J]. *贵州大学学报(自然版)*, 2018, 35(1): 120–124.
- [15] 岳焕娟, 孙红娟, 彭同江, 等. 三维石墨烯材料的制备及在水处理中的应用研究进展[J]. *材料导报*, 2018, 32(15): 2601–2608, 2617.
- [16] 马应霞, 金朋生, 邵文杰, 等. 表面接枝端羟基聚酰胺-胺的磁性氧化石墨烯对 Hg(II) 的吸附性能[J]. *材料导报*, 2019, 33(2): 234–239.
- [17] 闫洪志. 磁性氧化石墨烯的制备及对水中铅离子吸附性能的研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2017.
- [18] Miao J, Wang F, Chen Y, *et al.* The adsorption performance of tetracyclines on magnetic graphene oxide: A novel antibiotics absorbent[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 475: 549–558.
- [19] 刘闯. 磁性氧化石墨烯的制备及同时吸附水中 Cd(II) 和 As(V) 的研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2015.
- [20] Hu X J, Liu Y G, Wang H, *et al.* Removal of Cu(II) ions from aqueous solution using sulfonated magnetic graphene oxide composite[J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 108: 189–195.
- [21] 任爽, 孟昭福, 刘伟, 等. 两性修饰磁性膨润土的表面及其对苯酚的吸附[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(1): 108–115. ■

(上接第 136 页)

- [2] 张健民, 吴巍, 史志强, 等. 废润滑油再生精馏工艺及其塔器优化设计[J]. *化工进展*, 2011, 30(S1): 774–776.
- [3] Widodo S, Ariono D, Khoiruddin K, *et al.* Recent advances in waste lube oils processing technologies [J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2018, 37(6): 1867–1881.
- [4] 李艳红, 吴戒骄, 将国权, 等. 废润滑油再生技术的研究进展[J]. *石油化工*, 2016, 45(2): 244–250.
- [5] 王文杰, 王万福, 屈一新, 等. 润滑油废白土的热解处理[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(6): 2067–2071.
- [6] Al-zahrani S M, Putra M D. Used lubricating oil regeneration by various solvent extraction techniques[J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2013, 19(2): 536–539.
- [7] Kamal A, Khan F. Effect of extraction and adsorption on re-refining of used lubricating oil [J]. *Oil & Gas Science and Technology-Revue d IFP Energies*, 2009, 64(2): 191–197.
- [8] Yang X, Chen L, Xing S, *et al.* Regeneration of waste lubricant oil by extraction-flocculation composite refining[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(36): 12763–12770.
- [9] Mohammed R R, Ibrahim I A R, Taha A H, *et al.* Waste lubricating oil treatment by extraction and adsorption [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 220(11): 343–351.
- [10] Zhang Z, Xiao J, Dai L, *et al.* Synthesis of Al-MCM-41 and FCC diesel hydrotreating study[J]. *Journal of Porous Materials*, 2012, 19(4): 473–479.
- [11] Cao Y H, Yan F, Li J, *et al.* Used lubricating oil recycling using a membrane filtration: Analysis of efficiency, structural and composing [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2009, 11(1–3): 73–80.
- [12] 唐建伟, 吴克宏, 林茂光, 等. 膜分离技术在废油再生中的研究进展[J]. *膜科学与技术*, 2010, 30(1): 103–107.
- [13] 周松锐, 尹英遂, 王媛媛, 等. 短程蒸馏技术在废润滑油再生工艺中的应用[J]. *化工进展*, 2006, 25(11): 1371–1374.
- [14] Hsh Y L, Lee C H, Kreng V B. The application of fuzzy delphi method and fuzzy AHP in lubricant regenerative technology selection[J]. *Expert Systems with Applications*, 2010, 37(1): 419–425.
- [15] 张贤明, 焦昭杰, 贾玉梅, 等. 工业污染废润滑油再生技术[J]. *环境科学与技术*, 2008, 31(3): 39–42.
- [16] 梁宏宝, 张德胜, 娄燕敏, 等. 基于静电吸附技术对废润滑油净化再生[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(8): 4893–4896. ■