

引用本文: 连娟, 汪榕, 杨梨容, 伍冬晨. 草酸改性天然锰矿对甲基橙吸附性能研究 [J]. 离子交换与吸附, 2026, 42(4): 279-286.

Citation: LIAN Juan, WANG Rong, YANG Li-rong, WU Dong-chen. Study on Adsorption Performance of Methyl Orange on Oxalic Acid Modified Natural Manganese Ore [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2026, 42(4): 279-286.

文章编号: 1001-5493(2026)04-0279-08

DOI: 10.16026/j.cnki.ica.2026040279

草酸改性天然锰矿对甲基橙吸附性能研究*

连娟¹, 汪榕^{1*}, 杨梨容², 伍冬晨²

(¹湖北省生态环境厅荆州生态环境监测中心, 荆州 434000 ²绵阳师范学院化学与材料工程学院, 绵阳 621000)

摘 要: 偶氮染料废水由于其色度高、毒性强等特性被视为难降解废水之一。本文使用草酸对天然锰矿(M)进行改性, 得到了草酸改性的锰矿吸附剂(C-M), 并通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)和扫描电镜(SEM)进行表征, 结果表明, C-M为疏松的多孔结构, 且含有多种功能基团。以甲基橙作为偶氮染料的模型污染物, 研究吸附剂M和C-M对其的吸附性能。实验结果显示, 相比M, C-M对甲基橙的吸附效果更好; 当pH为3时, C-M对甲基橙的吸附量最大, 达436.65 mg/g, 去除率达87.33%。吸附动力学研究表明, C-M对甲基橙的吸附更符合伪二级动力学模型, 以化学吸附为主; 升高溶液的温度有利于提高C-M对甲基橙的吸附量。该研究为规模化处理染料废水中甲基橙提供一种成本低、处理效率高且能规模化应用的方案。

关键词: 天然锰矿, 草酸, 甲基橙, 动力学, 吸附

中图分类号: O647.3 **文献标志码:** A

1 前 言

我国每年染料生产量达到了 1.5×10^5 吨^[1], 染料废水日均排放量为240~320万立方米^[2]。甲基橙具有典型的偶氮染料结构, 当其废液排放到水体后, 因其对阳光有较强的吸收能力, 会降低水体透光率, 消耗大量的溶解氧, 阻碍水体生物生长, 妨碍水体的自净, 对生态系统造成恶劣影响^[3]。同时, 当人体摄入被染料污染的水体或农作物后, 可能危害肾脏、肝脏组织, 存在致敏和致癌风险^[4]。探索一种高效、环保处理甲基橙废水的新技术很有必要。

当前吸附法是处理甲基橙废液的有效方法之一。在各类吸附剂中, 天然吸附材料具有来源广泛、环保性、价格低廉等优势^[5]。天然锰矿作为天然吸附材料中的一员, 因其储量大、价低易得、丰富的比表面积以及吸附位点等优

点, 广泛应用到治理环境污染和修复环境的研究中。但天然锰矿对苯酚的去除率只有26.8%^[6]; 对甲基橙的去除率仅55.8%^[7], 吸附能力有限。梁慧锋等^[8]在实验室内用高锰酸钾和硫酸锰溶液制备得到棕褐色的新生态 MnO_2 沉淀, 并证明其对染料废水、造纸废液、酚类等有机污染物及无机砷均有很好的去除作用。借鉴实验室合成 MnO_2 的方法, 用水合肼法对天然锰矿进行改性后, 其对苯酚的去除率提升到71.7%^[6], 对甲基橙的去除率提高到了96.0%^[7], 但存在制备工艺和条件控制复杂、反应过程不易控制等问题, 增加了实验难度和成本。草酸因成本低、可直接获得、改性过程简单易于控制, 成为改性锰矿的材料。贾密英^[9]等人用草酸法改性的锰矿比与天然锰矿对砷的吸附能力提高了约5倍。目前, 国内外的研究大都集中在改性天然锰矿处理重金属废水领

* 收稿日期: 2025-11-05

第一作者: 连娟 (1986—), 女, 硕士研究生, 环境监测技术。

**通信作者: 汪榕, E-mail: 403228251@qq.com。

域^[10-13], 对含甲基橙废水的相关工作较少, 研究改性天然锰矿对甲基橙废液的吸附性能具有良好的应用前景。

为了得到环保、高效、易于规模化推广的吸附材料, 并更大程度地降低成本, 本研究以低品位的锰矿为原材料, 用草酸对其进行改性。在草酸改性过程中, 不仅可以引入羧基, 还可以在酸性条件下与锰矿中的二氧化锰发生还原溶解反应, 生成可溶性锰盐 (Mn^{2+}), 草酸对该锰盐具有一定的络合能力可将其吸附在锰矿表面, 再加入适量的 KMnO_4 溶液使其重新氧化生成沉淀, 在锰矿表面新生成一层高活性的 MnO_2 , 达到提高天然锰矿表面吸附能力的目的^[9], 进而增加改性天然锰矿对甲基橙的吸附。

本研究通过草酸改性天然锰矿得到改性吸附剂, 利用傅里叶变换红外光谱和扫描电镜对其表面结构进行表征。以甲基橙作为印染行业的代表污染物, 对改性锰矿的吸附性能进行评价。同时, 讨论不同 pH、甲基橙初始浓度和温度等条件对改性锰矿吸附性能的影响。从而为含甲基橙废水处理提供一种成本低、处理效率高且能规模化应用的方案。

2 实验部分

2.1 试验材料

试验材料: 天然锰矿 (四川省第十地质大队提供, 为原生态天然矿产); 甲基橙、草酸、硝酸、磷酸、高氯酸、硫酸, 购于成都金山化学试剂有限公司; 盐酸, 购于天津市大茂化学试剂厂; 高锰酸钾, 购于青岛铂岳新材料有限公司; N-苯代邻氨基苯甲酸, 购于南京化学试剂股份有限公司; 过氧化钠、硫酸亚铁铵, 购于国药集团化学试剂有限公司; 无水碳酸钠, 购于四川绿森化工有限公司, 以上试剂均为分析纯; 试验用水为市售去离子水。

仪器: ICP 光谱仪 (ICAP 7400DUO, 美国赛默飞世尔科技公司), FTIR-8400 型红外光谱仪 (美国赛默飞世尔科技公司), EVO-18 型扫描电子显微镜 (德国蔡司), SevenMulti pH 计 (上海仪电科学仪器股份有限公司, 误差为 ± 0.1), 紫外分光光度计 (N4S, 上海仪电科学仪器股份有限公司)。

2.2 材料的制备

2.2.1 天然锰矿的成分测定。

根据 GB 2011-1987 制取天然锰矿粉, 该样品记为 M。将 M 与盐酸、硝酸、磷酸混合进行溶解, 以磷酸为介质, 加入高氯酸将 M 氧化为 +3 价, 使用 N-苯代邻氨基苯甲酸作为指示剂, 通过硫酸亚铁铵溶液进行滴定, 测定锰含量。

用过氧化钠把 M 熔融, 经盐酸浸取, 并稀释。使用 ICP 光谱仪测定溶液中其他金属元素的含量。

2.2.2 草酸改性天然锰矿材料的制备

草酸改性锰矿的原理: 在酸性条件下, 草酸与锰矿中的二氧化锰发生还原溶解反应, 生成可溶性锰盐 (Mn^{2+}), 且草酸对该锰盐具有一定的络合能力, 可将其吸附在锰矿表面, 再加入适量的 KMnO_4 溶液使其重新氧化生成沉淀, 同时在锰矿表面新生成一层高活性的 MnO_2 , 以提高锰矿的表面吸附能力。

用分析天平准确量取一定量的天然锰矿粉, 把称量好的锰矿粉加入装有 1 mol/L 硫酸溶液的烧杯中, 在室温下使用磁力搅拌计搅拌, 同时缓慢加入草酸 (草酸与天然锰矿粉质量比为 1:1), 继续搅拌反应 30 min, 然后逐滴加入高锰酸钾溶液, 直至高锰酸钾溶液不再褪色为止^[11]。反应结束后将溶液抽滤, 用蒸馏水反复洗涤多次, 放入恒温干燥箱中 60 °C 烘干至恒重备用, 将此样品记为 C-M。

制备得到的试验材料如图 1 所示, 图 1(a) 为天然锰矿矿粉, 即 M; 图 1(b) 为草酸改性锰矿, 即 C-M, 改性之后的锰矿粉粉质更为细腻。

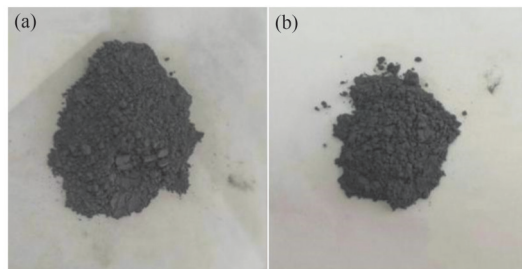


图1 天然锰矿矿粉 M (a) 和草酸改性锰矿矿粉 C-M (b) 的材料外观对比。

Figure1 Material appearance of natural manganese ore powder M (a) and Oxalic acid modified manganese ore powder C-M (b).

2.3 材料表征

2.3.1 KBr压片法红外光谱表征

在干燥的环境中,采用红外光谱仪对样品进行测试。首先,用玛瑙研钵研磨一定量的KBr,压片后作为测试背景谱图。再把样品均匀分散在KBr(样品:KBr=1:100 (m/m))中,充分研磨30 min后压片,设定扫描波数范围为4000~400 cm^{-1} ,测试样品谱图。

2.3.2 扫描电子电镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 表征

采用扫描电子显微镜观察天然锰矿和草酸法改性锰矿的表面结构。首先,将导电胶粘贴在圆柱形电镜样品台上,把导电胶划分成“田”字区域,将少量样品分别分散导电胶上,然后将样品推送后抽真空,调节参数以及适应的亮度,先在低倍数($\times 2000$)下聚焦成像,然后在高倍数($\times 5000$)下进行调焦观察锰矿表面。

2.4 吸附性能研究

2.4.1 不同的pH对吸附性能的影响

用pH计监测,用稀盐酸溶液(pH=1)和氢氧化钠溶液(pH=13)将甲基橙(5 mg/L)溶液的pH分别调节为3、4、5、6、7、8、9。各加入10 mg吸附剂,搅拌吸附420 min,然后每隔60 min取5 mL吸附液,过0.45 μm 滤膜,用紫外分光光度计测定其460 nm处的吸光度。

2.4.2 不同初始浓度对吸附性能的影响

分别配制浓度为5 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L, 40 mg/L, 60 mg/L的甲基橙溶液,并用稀盐酸溶液(pH=1)调节pH为3。各加入10 mg吸附剂,搅拌吸附600 min。然后取10 mL上清液,过0.45 μm 滤膜,用紫外分光光度计在460 nm处测定其吸光度。

2.4.3 不同温度对吸附性能的影响

配制0.5 g/L的甲基橙溶液,调节溶液pH为3,分别在20 $^{\circ}\text{C}$ 、30 $^{\circ}\text{C}$ 、40 $^{\circ}\text{C}$ 、50 $^{\circ}\text{C}$ 和60 $^{\circ}\text{C}$ 温度下,各加入50 mg吸附剂,搅拌吸附达到平衡后,取10 mL上清液,过0.45 μm 滤膜,用紫外分光光度计在460 nm处测定其吸光度。

根据已绘制的标准曲线计算出溶液被吸附后的浓度,再分别利用式(1)和式(2)计算去除率及平衡吸附量。

$$A = \frac{\rho_0 - \rho_e}{\rho_0} \quad (1)$$

$$Q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{m} \quad (2)$$

其中, A 为去除率, %; ρ_0 为溶液初始浓度, mg/L; ρ_e 为吸附达到平衡时的溶液浓度, mg/L; Q_e 为平衡吸附量, mg/g; V 为所取溶液的体积, mL; m 为所用吸附材料的质量, mg。

3 结果与讨论

3.1 材料的表征

3.1.1 天然锰矿的成分分析

研究所用的天然锰矿M中 MnO_2 含量为10.41%,属于贫锰矿,其部分化学元素成分如表1所示。M中存在碱土金属(CaO含量为8.72%, MgO 含量为2.70%)和碱金属(Na_2O 含量为0.052%),活泼的碱金属元素的存在为离子交换作用带来可能^[4];同时,M中还含有铁、铝等金属元素及其氧化物,这些成分使得M作为吸附剂对甲基橙废水具有一定的吸附能力^[15-17]。

表1 天然锰矿的部分成分含量。

Table 1 Content of some components in natural manganese ore.

成分	MnO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	Fe_2O_3	Cu
质量分数 (%)	10.41	1.17	8.72	2.70	0.052	5.50	0.012

3.1.2 红外光谱表征

采用傅里叶变换红外光谱对两种材料进行表征,结果如图2所示。M和C-M光谱特征峰有所不同,C-M在3453 cm^{-1} 附近产生吸收峰的是羟基(—OH)的伸缩振动吸收峰,但M在此处无明显吸收峰。在波数为3000~2000 cm^{-1} 范围内,两者谱图相近,说明有相似的官能团。对于C-M红外光谱曲线,在1618 cm^{-1} 附近和1314 cm^{-1} 附近出现明显的双峰组,这是草酸与锰配位的标志;在1618 cm^{-1} 附近产生的吸收峰是羰基(C=O)的不对称伸缩振动引起的,在1314 cm^{-1} 附近产生吸收峰是羧基(—COOH)对称伸缩振动引起的。特征峰的变化表明羧基(—COOH)成功引入天然锰矿中,C-M成功制备,且C-M比M具有更多的化学基团,使C-M的吸附性能得到提升。

3.1.3 扫描电镜表征

M和C-M不同放大倍数的SEM照片分别见图3和图4。

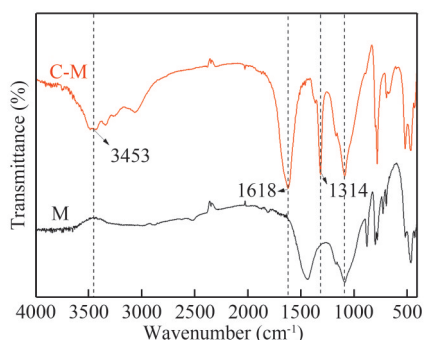


图2 M和C-M的红外光谱图。

Figure 2 The FTIR spectra of M and C-M.

由图3(a)可以看出, M是由粒径大小不均匀, 形状不规则的颗粒物聚集而成。由图3(b)

可以看出, M形态复杂, 单个颗粒的表面不光滑, 大致呈不规则球状。整体而言, M是由形态粒径大小不一, 形状为不规则边缘颗粒物聚集而成, 表现了其疏松多孔的特性。

由图4(a)和图4(b)可看出, 与M相比, C-M形态发生了较大的改变, 从一开始的颗粒聚团状变成了片状。C-M呈现为粒径大小不一, 形状不规则的片状结构。C-M也呈现出不均匀性, 而且整体粒径更小; 就单个颗粒而言, 表面相对平整, 为片状层阶堆叠而成, 具有较高的纯度和结晶度。C-M的颗粒间隔更大, 有更为明显的空隙, 体现了更强的疏松多孔特性, 为吸附提供了良好的条件。

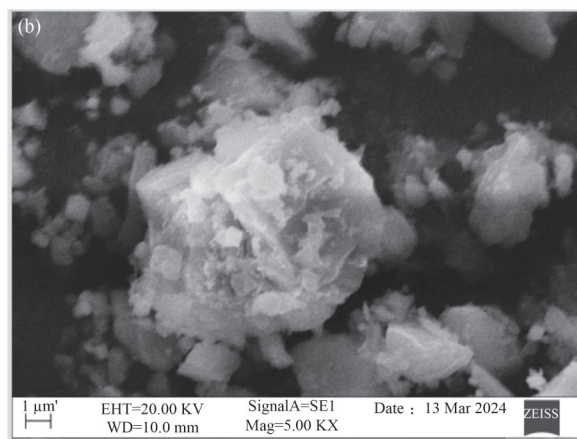
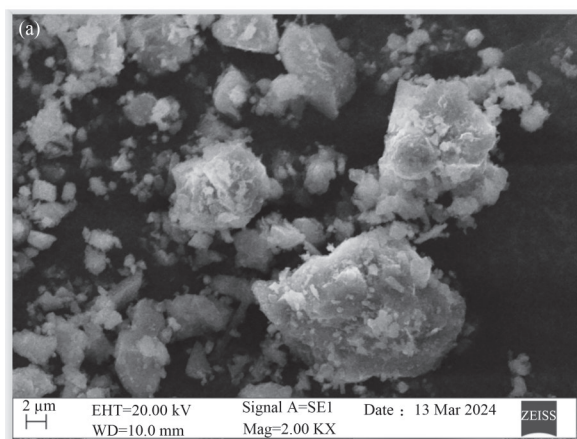


图3 M的SEM图像 (a) ×2000; (b) ×5000。

Figure 3 SEM images of M (a) ×2000; (b) ×5000.

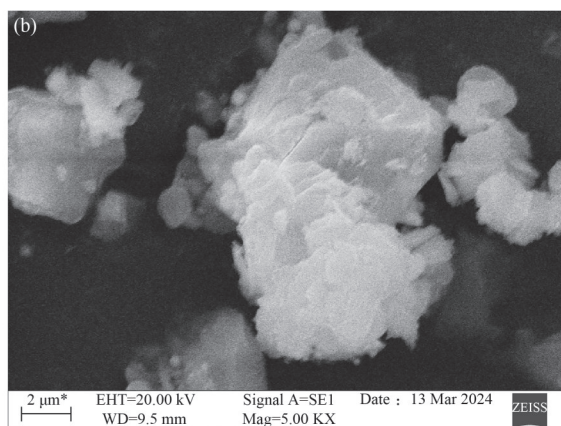
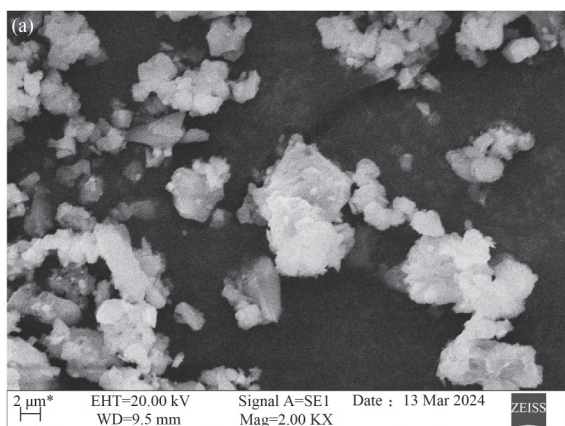


图4 C-M的SEM图像 (a) ×2000; (b) ×5000。

Figure 4 SEM images of C-M (a) ×2000; (b) ×5000.

3.2 吸附性能试验

3.2.1 pH对吸附效果的影响

图5为不同pH对M和C-M吸附性能的影响。

从图中可以看出, 在相同pH下, C-M对甲基橙的去除率和平衡吸附量都比M大。C-M和M对甲基橙的去除率和平衡吸附量都随着

pH值的增大而减小，在pH为3时，C-M对甲基橙去除率和平 衡吸附量的最大，分别为87.33%和436.65 mg/g，而M分别为77.95%和389.75 mg/g。这与M和C-M在不同pH溶液中所带电荷的不同有关^[6]。酸性环境使锰矿的表面质子化，正电荷增加；同时，大量H⁺能溶解锰矿中的部分金属，使其孔隙增多，比表面积增大，进一步增强了对甲基橙的吸附效果。当pH值增大到7时，将不利于锰矿表面质子化作用，溶解的金属离子也会对锰矿表面的吸附位点产生竞争吸附，导致甲基橙的去除率和平 衡吸附量明显降低。M和C-M吸附变化趋势相似，但C-M的去除率和吸附量都更大，说明C-M表面的吸附点位比M多，使用C-M处理含甲基橙废水效果会更好。

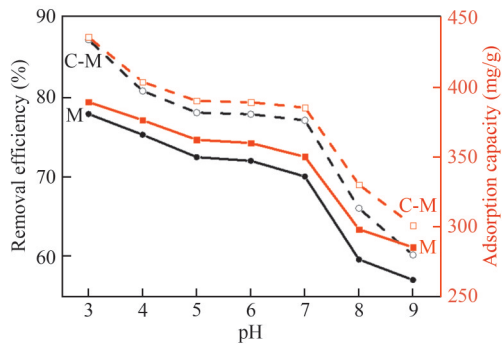


图5 pH值对甲基橙去除和吸附效果的影响。
Figure 5 The effect of pH value on removal efficiency and adsorption capacity of methyl orange.

3.2.2 吸附动力学模型拟合

当pH为3时，分别进行M和C-M对甲基橙平衡吸附实验，分别使用伪一级动力学模型和伪二级动力学模型^[18]对吸附过程进行拟合。伪一级和伪二级动力学方程分别见式(3)和式(4)。

表2 不同吸附剂对甲基橙的吸附动力学参数。

Adsorbent	Pseudo-first-order adsorption kinetics			Pseudo-second-order adsorption kinetics		
	Q_e (mg·g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	r_1^2	Q_e (mg·g ⁻¹)	$k_2 \times 10^5$ (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	r_2^2
M	401.92	0.0076	0.975	507.91	1.4869	0.972
C-M	456.07	0.0085	0.980	571.24	1.4749	0.992

图7是M和C-M分别在540 min内吸附甲基橙所得到的平衡吸附量。从图中可以看出，M和C-M对甲基橙的吸附量随时间的变化趋势

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \tag{3}$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{t}{Q_e} + \frac{1}{k_2 Q_e^2} \tag{4}$$

式中： Q_e 为平衡吸附量，mg/g； Q_t 为 t 时刻的吸附量，mg/g； k_1 为伪一级动力学吸附速率常数，min⁻¹； k_2 为伪二级动力学吸附速率常数，g·mg⁻¹·min⁻¹； t 为时间，min。

由图6和表2可知，分别使用伪一级和伪二级动力学方程，对M吸附甲基橙的过程进行拟合，结果相差不大；使用伪一级动力学方程拟合结果的相关系数略大于伪二级的，因此，M对甲基橙的吸附过程更符合伪一级动力学模型，主要为物理吸附。对于C-M吸附甲基橙的过程，拟合结果相对较好，其中使用伪二级吸附动力学方程拟合的相关系数较大($r_2^2=0.992$)，因此，C-M的吸附过程更符合伪二级动力学模型，主要为化学吸附^[19]，因为该动力学模型反映了吸附速率与活性位点成正比的特征，这与化学吸附中电子转移或化学键形成的机制一致。

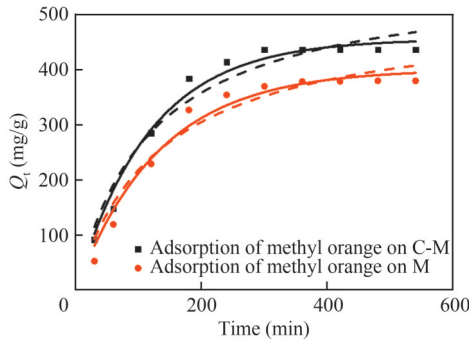


图6 甲基橙在不同吸附剂上的吸附动力学。
Figure 6 Adsorption kinetics of methyl orange on different adsorbents.

The solid line was fitted by pseudo first-order kinetic equation, and the dotted line was fitted by pseudo second-order kinetic equation.

相似，但相同时间内，C-M的吸附量都要比M大，差值在28.7 mg/g~66.3 mg/g之间。在反应初期，M和C-M的表面存在大量的吸附位点，

M和C-M对甲基橙的吸附均很快,在120 min内吸附量快速达到327.15 mg/g和384.20 mg/g;之后,随吸附时间的延长,平衡吸附量的增速减缓;到300 min时,吸附基本达到平衡。C-M对甲基橙的吸附平衡趋势与马子川等^[10]的研究类似。

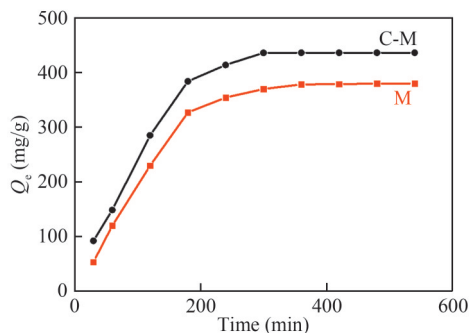


图7 不同吸附剂对甲基橙的吸附量随时间的变化。
Figure 7 The effect of adsorption time on adsorption capacity of methyl orange on different adsorbents.

3.2.3 初始浓度对吸附效果的影响

在pH为3时,配制不同初始浓度的甲基橙进行吸附试验,吸附达到平衡后试验结果如图8。从图中可以看出,随着甲基橙初始浓度的增加,M和C-M对甲基橙的平衡吸附量增加,但去除率降低;C-M的去除率和平衡吸附量比M更大。当吸附剂的添加量一定时,吸附剂所具有的比表面积、吸附位点及化学基团也是一定的。随着甲基橙浓度的增加,越来越多的甲基橙分子占据吸附剂表面的活性点位,直到达到饱和,再增加甲基橙浓度,吸附剂无法再吸附甲基橙分子,因此,去除率会随着甲基橙初始浓度的增加而降低^[20]。

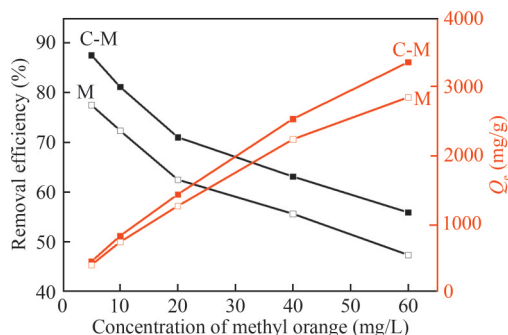


图8 甲基橙初始浓度对吸附效果的影响。
Figure 8 The effect of initial concentration of methyl orange on adsorption performance.

3.2.4 温度对吸附效果的影响

在pH为3时,在不同的温度条件进行吸附试验,结果如图9。从图中可以看出,M和C-M对甲基橙的去除率和平衡吸附量随温度的增加而增加,在20℃~60℃区间内,C-M对甲基橙的去除率和平衡吸附量都比M高;在温度增加到50℃之后,M和C-M的去除逐渐平缓,说明两种吸附剂对甲基橙的吸附过程是吸热过程,温度的升高更利于吸附^[21]。在试验温度范围内,两种吸附剂的平衡吸附量一直呈上升趋势,这是因为温度高有利于甲基橙分子和吸附剂颗粒的分子运动,增加了两者分子间的碰撞率^[20]。

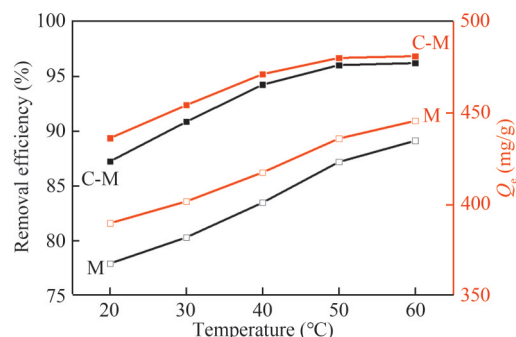


图9 温度对吸附效果的影响。
Figure 9 The effect of temperature on adsorption performance.

3.3 材料吸附机理

对吸附甲基橙溶液前后的M进行红外光谱表征,结果如图10所示。从中可以看出,两者的特征峰表现出很大的不同。吸附甲基橙后的M在1083 cm⁻¹附近的特征峰发生偏移,这说明在吸附试验中,M的羟基(—OH)发挥了作用^[22];且甲基橙磺酸基(—SO₃⁻)的特征峰^[23]在1083 cm⁻¹附近与M的羟基(—OH)重叠,说明甲基橙已吸附在M表面。

对吸附甲基橙溶液前后的C-M进行红外光谱表征,结果如图10所示,从中可以看出,两者的特征峰出现变化。其中,吸附甲基橙后的C-M在3453 cm⁻¹附近、1082 cm⁻¹附近的特征峰发生偏移,说明在吸附过程中C-M的羟基(—OH)发挥了作用;且甲基橙磺酸基(—SO₃⁻)的特征峰^[23]在1082 cm⁻¹附近与C-M的羟基(—OH)重叠,说明甲基橙已吸附在C-M表面。同时,吸附甲基橙后的C-M在1618 cm⁻¹附近的特征峰出现了明显的展宽,也证明甲基橙已吸附

在C-M表面;且在 1618 cm^{-1} 附近不光存在C-M的羧基($-\text{COOH}$)的特征峰,也存在甲基橙苯环的骨架特征峰和偶氮基($-\text{N}=\text{N}-$)的特征峰的重叠峰^[24],这表明C-M中的羧基($-\text{COOH}$)也直接参与了吸附过程。

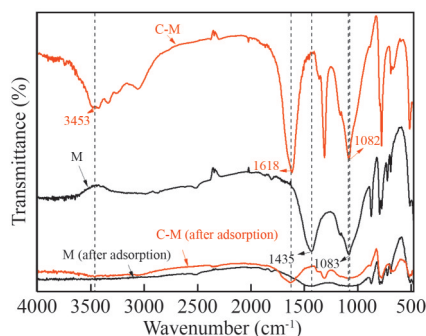


图10 M和C-M吸附甲基橙前后的红外光谱。

Figure 10 FTIR spectra of M and C-M before and after adsorption of methyl orange.

4 结 论

通过草酸改性锰矿后,制备了C-M吸附剂,采用FTIR和SEM分别对其进行结构表征,并深入探讨了材料对甲基橙的吸附性能及其吸附机理。结果表明,C-M为多孔结构,含有有利于吸附甲基橙的 $-\text{COOH}$ 。相比于天然锰矿,C-M对甲基橙的最大平衡吸附量从 389.75 mg/g 提升至 436.65 mg/g ,去除率达 87.33% ,pH为3时吸附效果最佳;升高温度有利于吸附的进行, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时材料对甲基橙的吸附可达 481.15 mg/g 。吸附机理研究表明,C-M的吸附过程遵循伪二级动力学模型,以化学吸附为主。通过红外光谱表征,吸附前后存在特征峰的偏移,说明甲基橙吸附到吸附剂上。该研究成果显示,C-M为处理含甲基橙废水提供一种成本低、处理效率高且能规模化应用的方案。

参考文献

- 1 张中领,孙晓玲.染料废水处理技术现状与发展[J].化工设计通讯,2017,43(3): 205.
- 2 王佳莹.非均相钴催化过硫酸氢盐降解有机废水[D].大连:大连工业大学,2018.
- 3 潘雪梅.有机三维层状双金属氢氧化物和甲基橙复合体系对小球藻的生物效应及机制研究[D].南昌:南昌大学,2021.
- 4 Khaniabadi Y O, Heydari R, Nourmoradi H, et al. Low-cost sorbent for the removal of aniline and methyl orange from liquid-phase: Aloe Vera leaves wastes [J]. *Journal of the Taiwan institute of chemical engineers*, 2016, 68: 90-98.
- 5 王雪.基于天然海藻酸钠和纳米黏土制备新型复合超吸附微球及其性能研究[D].呼和浩特:内蒙古大学,2022.
- 6 许新芳,杨美丽,霍鹏,等.改性锰矿对废水中苯酚的去除及机理研究[J].河北师范大学学报(自然科学版),2011,35(5): 488-492.
- 7 马堃,马子川,耿艳楼.天然锰矿的水合肼改性及对甲基橙的去除作用[J].河北师范大学学报,2005,(04): 384-386.
- 8 梁慧锋,马子川,刘占牛.新生态二氧化锰的性质及pH值影响除砷效果的研究[J].无机化学学报,2006,(4): 743-747.
- 9 贾密英,马子川,李永,等.草酸法改性锰矿吸附去除溶液中的砷(V)[J].河北师范大学学报(自然科学版),2010,34(04): 455-458.
- 10 马子川,王颖莉,贾密英,等.草酸法改性锰矿吸附水中 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ [J].金属矿山,2007,(2): 72-74+96.
- 11 王颖莉,于化江,马子川,等.草酸法改性锰矿自水中吸附去除 Ni^{2+} [J].金属矿山,2007,(9): 106-108.
- 12 谢小梅,张启卫,董国文.改性锰矿对锌(II)离子的吸附性能研究[J].三明学院学报,2009,26(2): 180-184.
- 13 Huang Y B, Liu X Y, Wang L L, et al. Study on arsenic removal efficiency and mechanism of titanium modified manganese ore [J]. *Advanced materials research*, 2012, 356/360: 1061-1065.
- 14 高翔,鲁安怀,秦善,等.天然锰钾矿晶体化学特征及其环境属性[J].岩石矿物学杂志,2001,(4): 477-484.
- 15 李霞.还原铁粉和活性炭活化过硫酸钠处理甲基橙废水的试验研究[D].郑州:郑州大学,2017.
- 16 华涛.改性铝基金属有机骨架复合材料制备及其对甲基橙的吸附性能研究[D].广州:华南理工大学,2023.
- 17 王梦迪,罗瑾,吴巍,等.微反应法制备 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及其对甲基橙的吸附性能研究[J].无机盐工业,2023,55(09): 66-74+139.

- 18 丁文杰, 申婧, 董晓娜, 等. $\text{AC@Fe}_3\text{O}_4$ 的制备及其对水中乳液的吸附性能研究 [J]. 日用化学工业(中英文), **2024**, 54(4): 376-384.
- 19 唐怡, 张冰, 樊佳炜, 等. 布洛芬对好氧颗粒污泥系统的影响机制及其去除机理 [J]. 中国环境科学, **2024**, 44(11): 6077-6087.
- 20 邱诚, 李玫, 李强林, 等. 软锰矿脱硫尾渣对刚果红的吸附性能 [J]. 印染助剂, **2020**, 37(1): 37-41.
- 21 刘思凡. 吸附氟的透钙磷石与稀土基有机框架材料的设计与应用 [D]. 漳州: 闽南师范大学, **2023**.
- 22 赵巍, 刘凡, 冯雄汉, 等. 水钠锰矿吸附 Pb^{2+} 亚结构变化的红外光谱研究 [J]. 地球化学, **2011**, 40(1): 99-107.
- 23 何锡凤, 安红, 谷振华. 常温合成甲基橙方法的研究 [J]. 齐齐哈尔大学学报, **2005**, (2): 16-18.
- 24 黄飞, 屈飞强, 任晓琼, 等. 甲基橙合成方法的研究 [J]. 齐齐哈尔大学学报(自然科学版), **2015**, 31(2): 30-34.

Study on Adsorption Performance of Methyl Orange on Oxalic Acid Modified Natural Manganese Ore

LIAN Juan¹, WANG Rong^{1*}, YANG Li-rong², WU Dong-chen²

(¹Jingzhou Ecological Environment Monitoring Center of Hubei Provincial Department of Ecology and Environment, Jingzhou, 434000, China; ²School of Chemistry and Materials Engineering, Mianyang Teachers' College, Mianyang, 621000, China)

Abstract Azo-dye wastewater was regarded as one of the refractory wastewaters due to its high chromaticity and strong toxicity. The adsorbent of C-M was prepared by modification of natural manganese ore (M) with oxalic acid, and its structure and morphology was characterized by FTIR and SEM, respectively. The characterization results showed that the adsorbent of C-M exhibited a loose and porous structure with multiple functional groups. The adsorption performance of M and C-M was investigated with methyl orange as a model pollutant. The experimental results showed that C-M exhibited better adsorption capacity than M owing to its structure. At pH 3, the adsorption capacity of C-M for methyl orange was up to 436.65 mg/g, and the removal efficiency was 87.33%. Adsorption kinetic studies showed that the adsorption of methyl orange on C-M followed the pseudo-second-order kinetic model better, suggesting that the adsorption was mainly dominated by chemical adsorption. An increase in temperature facilitated enhancing the adsorption capacity of methyl orange on C-M. This study provided a cost-effective, highly efficient, and scalable solution for the large-scale treatment of wastewater containing methyl orange.

Keywords Natural manganese ore, Oxalic acid, Methyl orange, Dynamics, Adsorb

* Corresponding author: WANG Rong, E-mail:403228251@qq.com.