文章编号:1674-2869(2025)06-0607-07

改性活性炭对甲基橙的吸附试验探究

李诗莹[1,2],谈乐乐[1],刘 静[1],张 楠[1],丁宗庆[1]
1. 汉江师范学院化学与环境工程学院,湖北 十堰 442000;
2. 生物资源与生态环境保护十堰市重点实验室(汉江师范学院),湖北 十堰 442000

摘 要:甲基橙(MO)是具有单偶氮基团的典型酸性偶氮染料,应用较为广泛,其分子结构中具有芳香结构,不易被分解,处理难度较大。以MO溶液为处理对象,用高锰酸钾氧化制备改性活性炭材料进行吸附试验,分别探讨了活性炭投加量、MO初始质量浓度、溶液pH值、吸附时间等因素对脱色效率、化学需氧量(COD)和MO去除率的影响。结果表明:当MO初始质量浓度为20 mg/L,改性活性炭的投用量为0.5 g/L时,在pH=9.00、反应时间为60 min条件下,MO的去除率、脱色效率和COD_{cr}去除率可分别达到98.8%、98%和98.9%,相较于未改性的活性炭,吸附效果得到较大提升。

关键词:改性活性炭;甲基橙;偶氮染料;高锰酸钾氧化
中图分类号:R914.5 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202409010

Experimental investigation on methyl orange adsorption by modified activated carbon

LI Shiying[1,2], *TAN Lele*[1], *LIU Jing*[1], *ZHANG Nan*[1], *DING Zongqing*[1]
1. School of Chemistry and Environmental Engineering, Hanjiang Normal University, Shiyan 442000, China; 2. Shiyan Key Laboratory of Biological Resources and Eco-environmental Protection (Hanjiang Normal University), Shiyan 442000, China

Abstract: Methyl orange (MO) is a typical and widely used acidic azo dye featuring a mono-azo group. However, its aromatic molecular structure resists degradation, making it difficult to remove from wastewater. In this study, activated carbon was modified through oxidation with potassium permanganate and used as an adsorbent for MO removal. The effects of several key parameters (including adsorbent dosage, initial MO concentration, solution pH, and adsorption time) were systematically evaluated in terms of decolorization efficiency, chemical oxygen demand (COD) and MO removal rate. The results demonstrated that under optimal conditions (initial MO concentration of 20 mg/L, modified activated carbon dosage of 0.5 g/L, pH = 9.00, and reaction time of 60 min), the MO removal rate, decolorization efficiency, and COD_{cr} removal reached 98.8%, 98.0%, and 98.9%, respectively. Compared with unmodified activated carbon, the modified material exhibited significantly enhanced adsorption performance.

Keywords: modified activated carbon; methyl orange; azo dyes; potassium permanganate oxidation

随着我国城市化发展,印染工业废水也开始成为生产过程中不可忽视的重点污染源[1],印染废水不仅排放量大,色度和污染程度高,而且成分复杂[2],毒性大,处理难度大,严重污染生态环境。染料分子通常具有稳定的芳香结构,甲基橙(methyl orange,MO)是对氨基苯磺酸通过重氮化反应与*N*,*N*-二甲苯胺偶联制得,其—SO_3H基团使MO具有良好的水溶性[3],进入水体环境更容易,

收稿日期:2024-09-13
基金项目:汉江师范学院2023年科学研究计划项目(2023B18)
作者简介:李诗莹,硕士,实验师。Email:lishiying@hjnu.edu.cn
引文格式:李诗莹,谈乐乐,刘静,等.改性活性炭对甲基橙的吸附试验探究[J].武汉工程大学学报,2025,47(6):607-613.

也是目前使用最多的合成染料之一，在许多研究中被认定为典型偶氮污染物。

目前，在对印染废水进行处理时，常规的生化法难以处理[4]，采用化学、生物等方法联合处理。除有机物外，色度的去除一般以物理化学方法为主，主要工艺包括吸附、电解、化学絮凝、臭氧氧化等传统工艺，虽然对废水具有一定的脱色效果，但也存在效率较低、成本较高、设备操作维修复杂、容易造成二次污染等问题。因此寻求一种经济、高效、绿色环保的技术是解决此类问题和实现印染行业可持续发展的关键[5]。吸附法利用多孔物质材料，通过材料表面的孔隙结构和官能团与污染物质发生物理化学作用，使污染物被吸附于材料表面从而被去除。吸附剂是影响吸附效果的关键因素，活性炭孔隙发达、价廉易得，可以有效去除染料废水中的污染物质[6]，改性活性炭吸附材料在水处理工艺中应用也十分广泛[7]。

锰具有不同形态的氧化物，经高锰酸钾处理后的吸附剂往往具有较大的比表面积和丰富的微孔结构[8]，同时可以增加吸附点，使吸附剂的吸附性能得到显著提升。因此，本文用高锰酸钾对活性炭进行表面氧化改性，利用制备出来的改性活性炭和普通活性炭对MO溶液进行吸附，通过单因素实验探究不同反应条件下对目标污染物的去除效果，并分析吸附动力学、吸附热力学模型，为改性活性炭吸附染料废水提供合理方案。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验主要试剂有$K_2Cr_2O_7$（分析纯）、$KMnO_4$（分析纯）、硫酸汞（国药集团化学试剂有限公司，分析纯）、MO（福晨化学试剂有限公司），实验用水为去离子水。

分析天平（上海越平科学仪器有限公司）；紫外-可见分光光度计（上海元析仪器有限公司）；电热套（武汉科尔仪器设备有限公司）；台式pH计（天津塞得利斯实验分析仪器）；

1.2 材料与方法

本文所使用的活性炭材料主要元素分析如表1所示。

1.2.1 MO标准曲线的绘制 通过在465 nm波长处测定MO溶液吸光度值。以浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制标准曲线，得到拟合方程y=0.133 2x+0.047 6（R^2=0.990）。

表1 活性炭的性质

Table 1 Properties of activated carbons

碘值/(mg/g)	主要元素质量分数/%			
	C	H	N	S
820	73.24	2.04	0.15	0.10

1.2.2 化学需氧量(COD_{cr})和色度的测定 COD_{cr}的测定采用重铬酸盐法，COD_{cr}的含量由公式(1)计算得出。

$$COD_{cr}\left(O_2, mg/L\right)=\frac{\left(V_0-V_1\right)\times c\times 8\times 1000}{V} \quad (1)$$

式中：c为硫酸亚铁铵标准溶液的浓度，单位mol/L；V_0、V_1分别表示滴定空白和水样时硫酸亚铁铵标准溶液用量，单位mL；V为水样体积。

色度(A)的测定采用稀释倍数法。由式(2)计算，其中n表示稀释倍数。

$$A=2^n \quad (2)$$

1.2.3 活性炭的预处理及改性方法 将一定量活性炭用纯水反复冲洗，直到上清液透明澄澈，烘干备用（记作GAC）。将一定量的GAC放入盛有0.01 moL/L $KMnO_4$溶液的磨口烧瓶中，置于电热套中沸腾并回流反应1 h，完全冷却后，用纯水多次冲洗，直到上清液透明澄澈，烘干备用(记作W-GAC)。

2 结果与讨论

2.1 单因素试验探究

2.1.1 投加量对吸附效果的影响 分别称取一定量的GAC和W-GAC加至20 mg/L MO溶液中，调节pH为7，置于恒温振荡器中，在20 ℃条件下反应60 min，反应结束后取其上清液测定吸光度和色度，计算去除率。结果如图1所示。

由图1可知，随着投加量的上升，吸附量的值提高[9]，去除率逐步提高，当投加量达到0.50 g/L时，此时脱色率和COD_{cr}去除率分别为87.6%和90.5%，MO的去除率为89.7%，此后去除率趋于平缓，对MO的去除率有所升高但效果不明显；而此时GAC的脱色率和COD_{cr}去除率分别为61.4%和78.3%，MO的去除率为70.8%，改性后的活性炭去除效果明显高于未改性的效果。

2.1.2 初始质量浓度对吸附效果的影响 设置不同MO溶液初始质量浓度，取pH=7.00的MO溶液于锥形瓶中，分别加入0.5 g/L GAC和W-GAC，置于恒温振荡器中，在20 ℃条件下反应60 min，反应结束后取其上清液测定吸光度和色度，结果如图2所示。

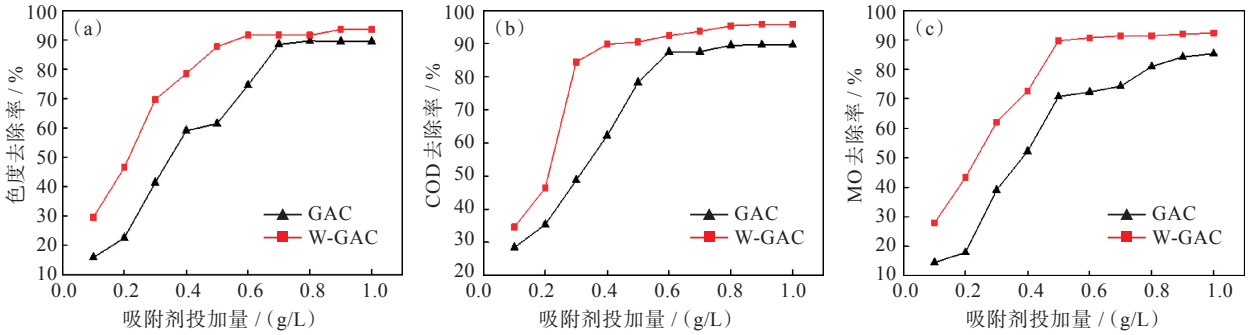

图1　投加量对(a)脱色率、(b)COD去除率、(c)MO去除率的影响

Fig. 1　Effect of adsorbent dosage on (a) decolourisation rate, (b) COD removal rate and (c) MO removal rate

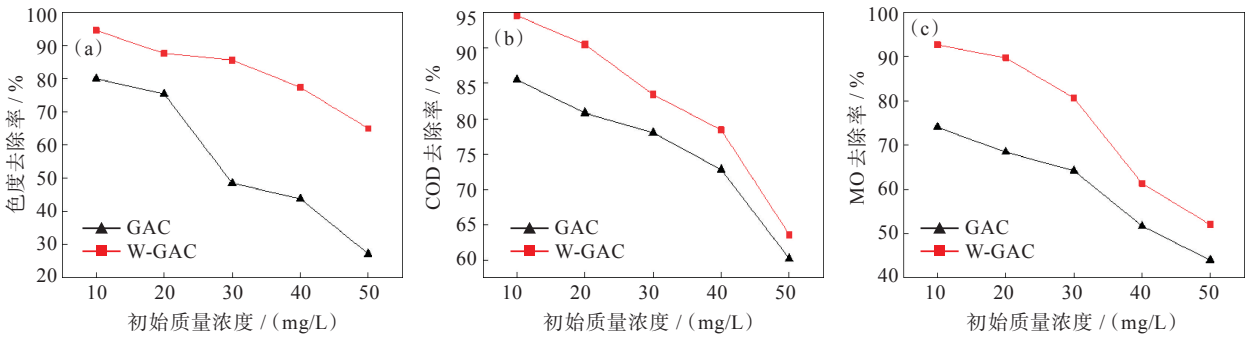

图2　初始质量浓度对(a)脱色率、(b)COD去除率、(c)MO去除率的影响

Fig. 2　Effect of initial mass concentration on (a)decolourisation rate, (b)COD removal rate and (c) MO removal rate

由图2可知,当MO溶液质量浓度由20 mg/L升至50 mg/L时,溶液色度和COD_{cr}的去除率有明显下降,MO去除率从89.7%降至52.0%。这可能是由于在MO初始质量浓度较低时,活性炭表面的活性位点相对充足,能够快速吸附MO;随着MO初始质量浓度增大,活性炭表面的活性位点逐渐被占用从而导致活性位点相对不足,无法继续吸附,当溶液中污染物初始质量浓度较小时活性炭的吸附量会随初始质量浓度的增加而增加,而初始质量浓度达一定量后,吸附位点达到饱和状态,吸附量同时达到饱和值,而去除率会随初始质量浓度的增大而逐渐降低[10]。

2.1.3　溶液pH值对吸附效果的影响　取20 mg/L的MO溶液,调节溶液pH值,分别加入0.5 g/L GAC和W-GAC,置于恒温振荡器中,在20 ℃条件下反应60 min,反应结束后取其上清液测定吸光度和色度,结果如图3所示。

由图3可知,当溶液pH在酸性条件下,活性炭的吸附效果较差,当pH升至中性时活性炭对色度、COD_{cr}和MO的去除率有明显提高,而pH为9时,去除率升至最高。这种现象的原因可能是由于当pH值较小时,活性炭表面的活性位点被H^+占据,pH值较大时,活性炭表面的活性位点被OH^-占据。MO属于阳离子染料,在酸性条件下与活性炭表面产生正电互斥作用,从而造成酸性条件下MO吸附率较低[11]。

2.1.4　反应时间对吸附效果的影响　取20 mg/L的MO溶液,调节溶液pH值为9.00,分别加入

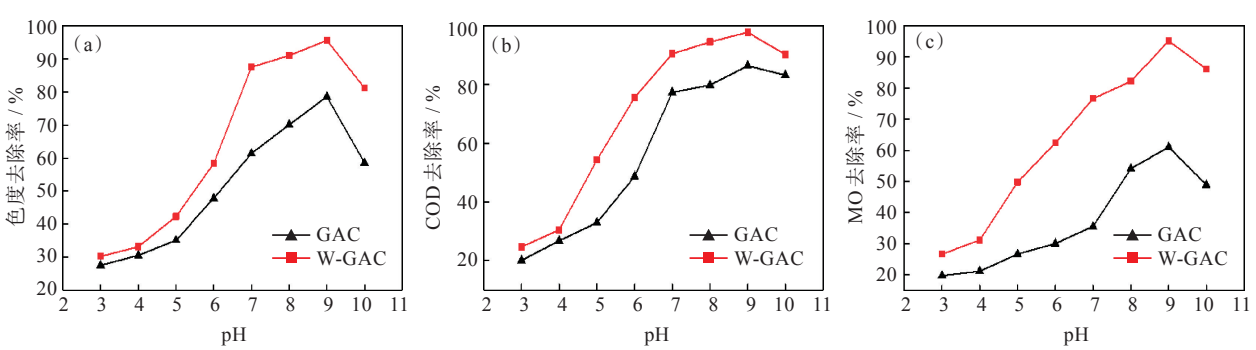

图3　pH值对(a)脱色率、(b)COD去除率、(c)MO去除率的影响

Fig. 3　Effect of pH on (a)decolourisation rate, (b)COD removal rate and (c)MO removal rate

0.5 g/L GAC和W-GAC，置于恒温振荡器中振荡，在20 ℃条件下反应10、30、60、120、150、180 min，反应结束后取其上清液测定吸光度和色度，结果如图4所示。

由图4可知，在前60 min活性炭对MO溶液的吸附率随反应时间快速升高，达到60 min时，色度、COD_{cr}和MO的去除率分别为95.7%、97.8%和94.1%，继续增长时间，吸附速率逐渐变慢，吸附效率趋于平缓。这可能是由于在反应初期，活性炭表面的活性位点充足，吸附速率较快[12]，随后活性位点被逐步占据，吸附量逐渐达到饱和趋于平衡。

2.1.5 反应温度对吸附效果的影响 取20 mg/L MO溶液，调节溶液pH值为9.00，分别加入0.5 g/L GAC和W-GAC，置于恒温振荡器中振荡，在20、30、40、50 ℃条件下反应60 min，反应结束后取其上清液测定吸光度和色度，结果如图5所示。

由图5可知，随着温度的升高，吸附效果更加显著，在50 ℃时对色度、COD和MO的去除率最佳，这可能是由于较高的温度有利于吸附过程的进行[13]，同时促进MO分子加速移动，使其迅速接触吸附活性位点，并占据可用位点，实现吸附效率的提升。

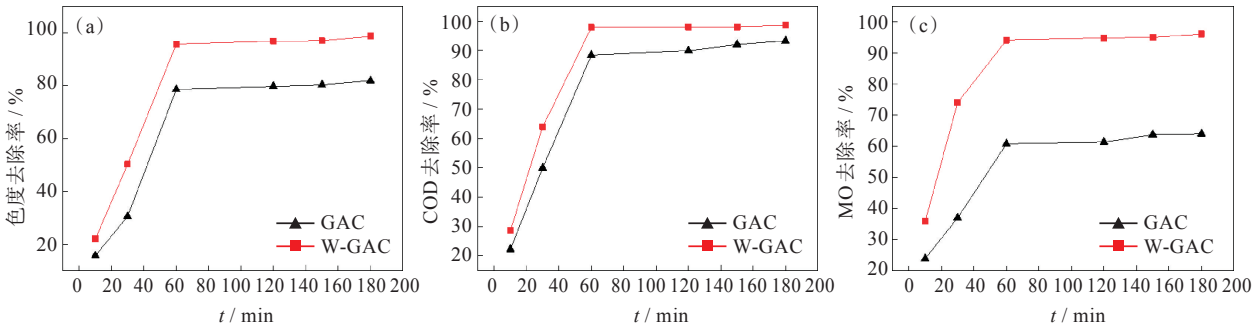

图4 反应时间对(a)脱色率、(b)COD去除率、(c)MO去除率的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on (a)decolourisation rate, (b)COD removal rate and (c)MO removal rate

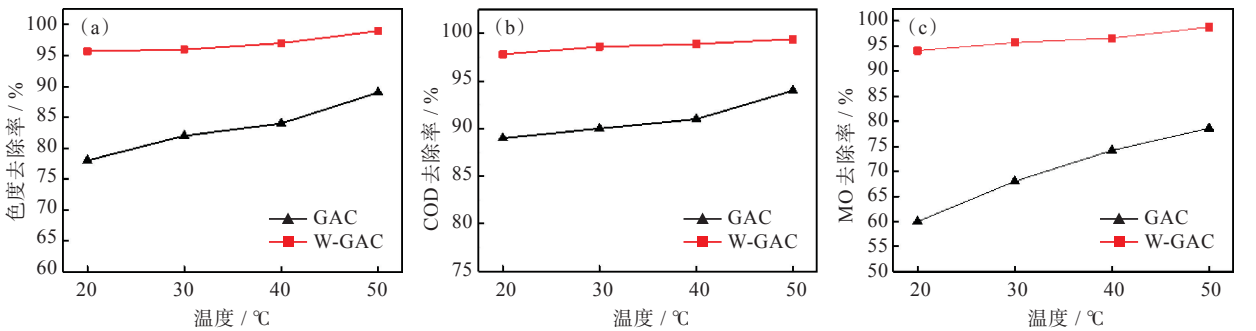

图5 反应温度对(a)脱色率、(b)COD去除率、(c)MO去除率的影响

Fig. 5 Effect of temperature on (a)decolourisation rate, (b)COD removal rate and (c)MO removal rate

2.2 吸附动力学分析

吸附动力学可以反映吸附量随时间的变化趋势，从而预测吸附质的迁移转化规律，进一步探究吸附机理。目前，吸附动力学相关研究中常采用的吸附模型包括伪一级动力学模型(pseudo-first-order model)和伪二级动力学模型(pseudo-second-order model)，具体方程如式(3)、式(4)所示。

伪一级动力学模型方程[14]：

$$\ln\left(q_e - q_t\right) = \ln q_e - k_1 t \tag{3}$$

式中：q_e和q_t分别表示平衡和t时的吸附量，mg/g；k_1为一级吸附速率常数，min^{-1}；t为时间，min。

伪二级动力学模型方程[15]：

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^{\,2}} + \frac{1}{q_e} \tag{4}$$

式中：q_e和q_t分别表示平衡和t时吸附量，mg/g；k_2为二级吸附速率常数，g/(mg·min)；t为时间，min。

在MO质量浓度为20 mg/L，W-GAC投加量为0.5 g/L，pH值为9.00时，分别用伪一级动力学模型和伪二级动力学模型对W-GAC吸附MO的吸附过程进行拟合，拟合结果如表2所示，吸附动力学曲线如图6所示。

根据图6所示，在吸附初始阶段，W-GAC吸附MO的吸附速率较快，吸附量随着时间的增加而快速增大，在达到60 min后，吸附趋于平衡。由表2

表2　W-GAC吸附MO的伪一级、伪二级动力学参数

Table 2　Pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic parameters for MO adsorption on W-GAC

初始质量浓度/(mg/L)	$q_{e,exp}$/(mg/g)	伪一级动力学系数			伪二级动力学系数		
		$q_{e,cal}$/(mg/g)	k_1/min^{-1}	R^2	$q_{e,cal}$/(mg/g)	k_2/[g/(mg·min)]	R^2
20	19.200	19.225	0.049	0.998	20.833	0.004	0.975

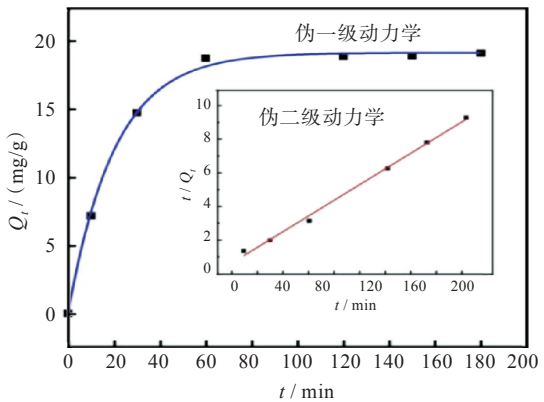

图6　W-GAC吸附MO的动力学曲线

Fig. 6　Kinetic curve of MO adsorption on W-GAC

可知,在伪一级吸附动力学拟合的R^2值大于伪二级吸附动力学拟合,伪一级吸附动力学拟合的平衡吸附量$q_{e,cal}$与实验值$q_{e,exp}$更为接近,说明伪一级动力学吸附模型更符合W-GAC对MO的吸附过程[16]。

2.3　吸附等温模型分析

吸附等温线对于吸附剂吸附污染物的条件探讨和优化具有重要的价值,通过不同的等温吸附模型去拟合吸附等温线,进一步了解其吸附剂吸附过程及机理。目前应用较为广泛的是Langmuir和Freundlich两种吸附等温模型,具体表达形式如式(5)、式(6)所示。

Langmuir吸附等温模型[17]:

$$\frac{C_e}{Q_e}=\frac{1}{K_L Q_m}+\frac{C_e}{Q_m} \tag{5}$$

式中:Q_e为平衡时的吸附容量(mg/g),Q_m为饱和吸附量(mg/g),K_L为吸附平衡常数。

Freundlich吸附等温模型[18]:

$$\ln Q_e=\ln K_f+\frac{1}{n}\ln C_e \tag{6}$$

其中,n表示为吸附趋势大小的常数,K_F是常数。

本文基于两种基本吸附等温模型对50 ℃下的吸附数据进行拟合,结果如图7和表3所示。

根据拟合曲线及参数分析可知,相同情况下Langmuir模型拟合相关系数(R^2=0.997)大于Freundlich模型拟合相关系数(R^2=0.909),说明W-GAC表面分布MO的吸附位点,可认为其主要为单层吸附[19],同时通过对Langmuir模型等温吸附曲线计算出W-GAC对MO的最大吸附量是40.749 mg/g,与实验情况较为接近,进一步证明Langmuir模型的拟合数据更适合实际吸附情况。

2.4　SEM表征分析

利用SEM分析了W-GAC和GAC的表面形貌,探究改性前后对其结构的变化可以发现,在相同倍数下改性前后均呈现出结块板状结构,改性后W-GAC的结构更加松散,表面凹凸不平

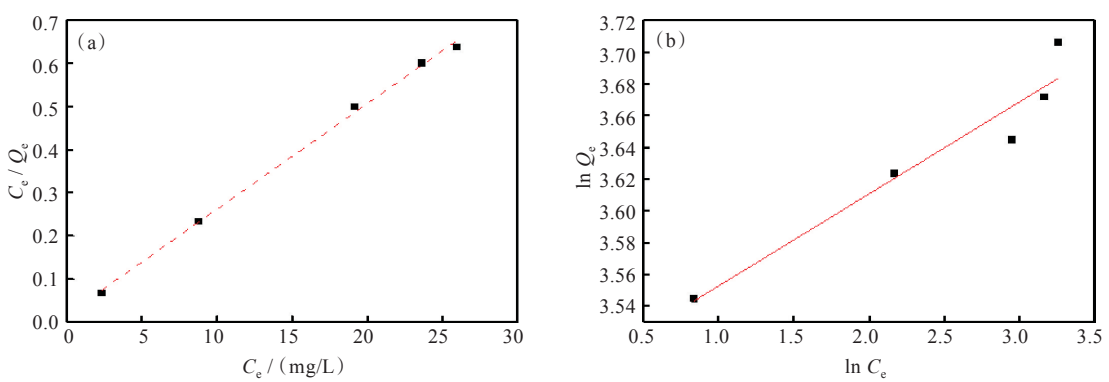

图7　W-GAC吸附MO的等温吸附拟合曲线:(a)Langmuir,(b)Freundlich

Fig. 7　Adsorption isotherm fitting curves for MO adsorption on W-GAC: (a) Langmuir and (b) Freundlich

表3　W-GAC吸附MO的等温吸附参数

Table 3　Adsorption isotherm parameters for MO adsorption on W-GAC

材料	温度/℃	Langmuir吸附等温模型			Freundlich吸附等温模型		
		Q_0	b	R^2	K_F	1/n	R^2
W-GAC	50	40.749	0.016 3	0.997	32.938	0.058 02	0.909

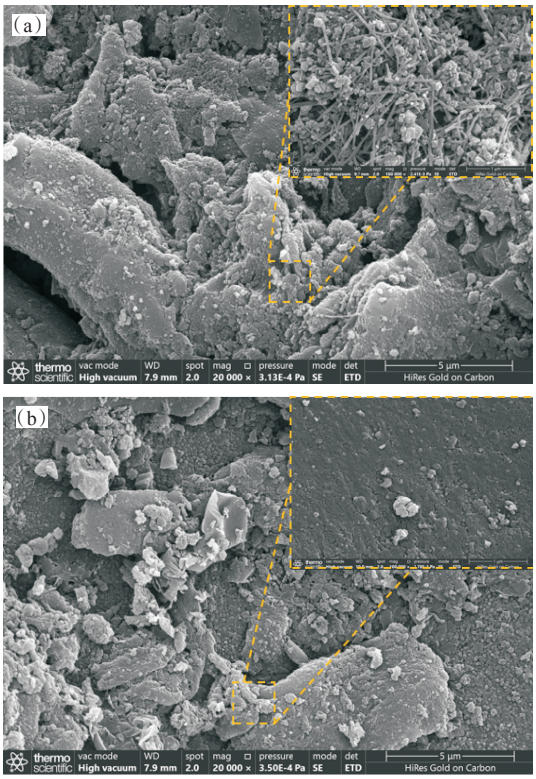

图8 SEM表面形貌:(a)W-GAC,(b)GAC

Fig. 8 SEM surface morphology of (a) W-GAC and (b) GAC

[图8(a)],存在一些细小的孔隙。放大倍数后发现,W-GAC具有丰富的针状结构,表面存在松散的颗粒物,而GAC仍呈现出成块结构,表面颗粒物较少。由此可见,利用高锰酸钾改性后能拥有丰富的网状结构。

2.5 再生性能分析

分别采用0.1 mol/L的HCl溶液、0.1 mol/L的EDTA-2Na溶液和无水乙醇解吸溶液[20],提取W-GAC吸附后的MO,经过24 h振荡解吸后过滤、冲洗、烘干,再次进行吸附实验,重复操作5次,探究其再生性能。按照式(7)计算其再生率R_e:

$$R_e = \frac{Q_i}{Q_0} \times 100\% \qquad (7)$$

式中,Q_i为第i次循环时吸附剂的吸附量(mg/g),Q_0为初次吸附剂的吸附量(mg/g)。

经过5次循环再生(见图9)可以发现,利用0.1 mol/L的HCl和无水乙醇作为解吸溶液的再生率在第5次再生后仍高于80%,且使用0.1 mol/L的HCl作为解析溶液时,循环5次后的解析量从39.52 mg/g降到33.67 mg/g,仍表现出较好的吸附性能,说明HCl可以有效地解吸出MO并释放吸附剂的活性位点,使其再次进行有效吸附。因此W-GAC具有良好的再生性。

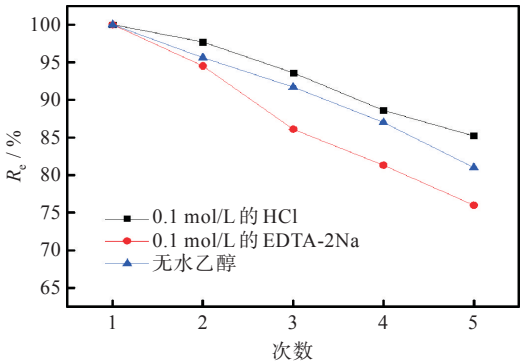

图9 不同解吸溶液对吸附剂再生性测试

Fig. 9 Regeneration performance of the adsorbent using different desorption solutions

3 结 论

经过对不同吸附剂投加量、MO初始质量浓度、pH和反应时间条件进行实验,得出如下结论:经高锰酸钾表面氧化改性活性炭拥有丰富的网状结构,在MO质量浓度为20 mg/L、W-GAC投加量为0.5 g/L、pH=9.00、温度为50 ℃的条件下反应60 min,MO的去除率、脱色率和COD_{cr}去除率可分别达到98.8%,98%和98.9%,相较于未改性的活性炭吸附效率有显著提升。W-GAC吸附MO的过程更符合伪一级吸附动力学模型(R^2=0.998)和Langmuir模型(R^2=0.997)。

参考文献

[1] 卫艳影,刘鑫鑫,王金利,等.改性活性炭处理印染废水的研究进展[J].染料与染色,2020,57(4):58-61.

[2] NGUYEN H T T, TRAN H T V, NGUYEN P M, et al. Synthesis and optimization of visible-light-driven G-C_3N_4/$CoMoO_4$ for the removal of tetracycline [J]. Journal of Water and Environment Technology, 2023, 21(1): 1-18.

[3] 刘文卿,李亚峰.微波改性活性炭处理含磷废水的试验研究[C].中国环境科学学会(Chinese Society for Environmental Sciences). 2018中国环境科学学会科学技术年会论文集(第二卷)[C]. 2018:7.

[4] 赵宁华,陈辉洋,王大林.改性活性炭/H_2O_2催化氧化法处理焦化废水RO浓水[J].中国给水排水,2020,36(1):94-98.

[5] 李鲁彪,吴朗,余德游,等.活性炭阳离子改性及其在印染废水中的应用[J].印染助剂,2019,36(5):60-62.

[6] 梁霞,王学江.活性炭改性方法及其在水处理中的应用[J].水处理技术,2011,37(8):1-6.

[7] 欧陶莎,黄华颖,邓培雁,等.改性活性炭负载铁氧化物及其对Pb^{2+}的吸附特性[J].华南师范大学学报(自然科学版),2017,49(2):94-101.

[8] 丁琨,江娜,孙红军,等. 厨余垃圾木质素改性处理亚甲基蓝废水性能研究[J]. 工业水处理, 2023, 43(8): 128-136.

[9] WANG G L, CHEN S, QUAN X, et al. Enhanced activation of peroxymonosulfate by nitrogen doped porous carbon for effective removal of organic pollutants [J]. Carbon, 2017, 115: 730-739.

[10] 赵娟娟,丘烨铃,胡赟,等. 改性活性炭催化过硫酸盐处理甲基橙废水[J]. 工业水处理, 2022, 42(1): 115-120.

[11] 周彩霞, 尚秀丽. 改性活性炭纤维电芬顿降解活性艳红X-3B[J]. 山东化工, 2017, 46(16): 185-187.

[12] 吴强, 蔡天明, 陈立伟. HNO_3改性活性炭对染料橙黄G的吸附研究[J]. 环境工程,2016,34(2):38-42.

[13] ASEFA M T, FEYISA G B. Comparative investigation on two synthesizing methods of zeolites for removal of methylene blue from aqueous solution [J]. International Journal of Chemical Engineering, 2022,1:8293.

[14] HABIB K, SAHA B B, RAHMAN K A, et al. Experimental study on adsorption kinetics of activated carbon/R134a and activated carbon/R507A pairs [J]. International Journal of Refrigeration, 2010, 33(4): 706-713.

[15] ZHOU Y Y, LIU X C, XIANG Y J, et al. Modification of biochar derived from sawdust and its application in removal of tetracycline and copper from aqueous solution: adsorption mechanism and modelling [J]. Bioresource Technology, 2017, 245: 266-273.

[16] 付玉秀, 宋小利, 马婷婷, 等. 改性活性炭的制备及对废水中Pb^{2+}吸附[J]. 化工科技, 2022, 30(3): 5-10, 25.

[17] 田甜, 付义乐, 关丽, 等. 海藻酸钠-羧甲基纤维素-氧化石墨烯复合气凝胶的制备及其对Pb(Ⅱ)的吸附[J]. 复合材料学报, 2023, 40(10): 5792-5802.

[18] MO L T, TAN Y, SHEN Y L, et al. Highly compressible nanocellulose aerogels with a cellular structure for high-performance adsorption of Cu(II) [J]. Chemosphere, 2022, 291: 132887.

[19] BAZARIN G, MÓDENES A N, ESPINOZA-QUIÑONES F R, et al. High removal performance of reactive blue 5G dye from industrial dyeing wastewater using biochar in a fixed-bed adsorption system: approaches and insights based on modeling, isotherms, and thermodynamics study [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(1): 111761.

[20] DEB H, ISLAM M Z, AHMED A, et al. Kinetics & dynamic studies of dye adsorption by porous graphene nano-adsorbent for facile toxic wastewater remediation [J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 47: 102818.

本文编辑:张　瑞