

试验研究

## 微波改性活性炭深度处理甲基橙染料废水的性能研究

王卫文

(煤科集团杭州环保研究院,浙江 杭州 311201)

**摘要:**活性炭吸附法是深度处理染料废水的主要方法之一。本研究采用微波技术对活性炭(GAC)进行改性处理,并对活性炭和微波改性活性炭(W-GAC)进行表征分析。以甲基橙溶液作为处理对象,将 CODCr 降解率作为吸附效果的评价指标,考察了各种吸附工况条件对吸附性能的影响。结果表明:W-GAC 较 GAC 的比表面积与总孔容略有减小,W-GAC 酸性含氧的部分减少明显,碱性基团的含量是 GAC 的 1.63 倍,非极性变大,提高了改性活性炭对染料分子的吸附容量。在最佳工况条件下,W-GAC 处理甲基橙废水的 CODCr 降解率较 GAC 提高了 53.2%;吸附反应属于 Lagergren 准二级反应,相关系数 R<sup>2</sup> 值都在 0.99 以上。

**关键词:**微波;改性活性炭;甲基橙染料废水;吸附

**中图分类号:**X703      **文献标识码:**A      **文章编号:**1006-8759(2015)04-0019-05

### STUDY ON ACTIVATED CARBON MODIFIED BY MICROWAVE OF ADVANCED TREATMENT ON METHYL ORANGE SOLUTION DYE WASTEWATER

WANG Wei-wen

(Hangzhou Environment Protection Research Institute, CCRI, Hangzhou 311201, China)

**Abstract:** Adsorption by activated carbon is a major advanced treatment on dye wastewater. In this study, the modification of activated carbon by microwave was applied. The physicochemical characterization of activated carbon (GAC) and activated carbon modified by microwave (W-GAC) were processed. We treat methyl orange solution as object and the t removal rate of CODCr as indicators and inspect the influence of operating conditions on adsorption. The results showed that the specific surface area and total pore volume of GAC reduced slightly and the acidic oxygen groups decreased significantly while the alkaline groups increased. Under the optimal operation conditions, the adsorption performance of W-GAC on removal rate of CODCr increased by 53.2%. Adsorption reaction were fitted well with Lagergren pseudo-secondary, all the correlation coefficients R<sup>2</sup> higher than 0.99.

**Key words:** microwave; modified activated carbon; methylene blue dye wastewater; adsorption.

随着印染工业的发展,染料废水的排放量增

加,大量难降解的有机污染物进入水体,对水资源产生严重危害<sup>[1-2]</sup>。为了去除染料废水中难降解的有机物,采用深度处理吸附技术,可以有效降低污

染物的排放量<sup>[3]</sup>。

在吸附技术中活性炭吸附的应用最为广泛,对有机物有较强的去除效果,但同时也存在成本高、吸附容量有限及再生困难等缺点。调整活性炭空隙结构、改变活性炭表面官能团的含量可以有效的提高活性炭的吸附性能<sup>[4]</sup>。本试验采用微波技术对活性炭进行改性,研究其吸附甲基橙染料废水的性能和影响因素,并探讨其吸附机理。

## 1 试验部分

### 1.1 制备微波改性活性炭

取颗粒活性炭 300 g,用去离子水反复清洗至中性。将经过清洗去除了大部分灰质的活性炭放置在鼓风烘箱中,设置恒温 110 ℃,烘至恒重,干燥存放。

量取多份 5.0 g 干燥的活性炭,分别放在不同坩埚中,设置不同的微波功率和辐射时间,制得到不同改性条件的活性炭并置于棕色药瓶中干燥保存。

### 1.2 配置甲基橙染料废水

甲基橙标准储备液的配置:称取 1.000 g 甲基橙,加热溶解于 1 000 mL 的容量瓶中,加去离子水稀释至刻度并摇匀,该溶液含甲基橙浓度为 1.0 g/L。

甲基橙标准使用溶液的配置:用移液管量取 20 mL 的上述标准溶液于容量瓶中,加蒸馏水定容至 1 000 mL。该溶液含甲基橙浓度为 20.0 mg/L。

### 1.3 分析方法

#### 1.3.1 脱色率的测定

在甲基橙溶液吸收波长处于最大的情况下,采用紫外分光光度法确定吸附前后的吸光度,然后用标准曲线去检测甲基橙溶液的剩余浓度,并按下列公式计算脱色率:

$$w=(C_0-C_1)/C_0*100\% \quad (1-1)$$

式中:w 为脱色率;

$C_0$  为吸附反应前的甲基橙浓度;

$C_1$  为吸附反应后的甲基橙浓度;

#### 1.3.2 $COD_{Cr}$ 的测定

在水样中投加一定浓度的重铬酸钾溶液,以硫酸银为催化剂,在浓硫酸的环境下,当水样  $COD_{Cr}$  值范围为 100~1 000 mg/L 时, $Cr^{3+}$  吸光度的

增加量与水样  $COD_{Cr}$  值成正比,通过测定  $Cr^{3+}$  吸光度的值可求得  $COD_{Cr}$  值;当水样  $COD_{Cr}$  值范围为 15~250 mg/L 时, $Cr^{3+}$  的吸光度的增加量与水样  $COD_{Cr}$  值成正比, $Cr^{6+}$  的吸光度减少量与  $COD_{Cr}$  值成反比,则通过测定 440 nm 波长处总吸光度值可求得  $COD_{Cr}$  值<sup>[5]</sup>。

#### 1.3.3 比表面积测定

采用 BET 法,即低温液氮吸附法对活性炭的孔隙结构变化进行表征。该设备型号为 AS-AP2010,由 Micromeritics 公司生产。

#### 1.3.4 SEM 扫描电镜

将两种吸附剂(GAC 与 W-GAC)干燥压片,进行扫描电镜分析。设备型号为 Quanta200 型,由荷兰 Philips-FEI 公司生产。

#### 1.3.5 Boehm 滴定分析

由酸碱中和原理, $NaHCO_3$  仅中和活性炭表面的羧基, $Na_2CO_3$  可中和活性炭表面的内酯基和羧基,而  $NaOH$  可中和活性炭表面的羧基、酚羟基和内酯基。可以根据碱液消耗量的不同,计算相应官能团的含量<sup>[6]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表征结果分析

#### 2.1.1 活性炭比表面积及孔径的测定

具体测定结果如下表 1 所示。

表 1 比表面积与孔径测量结果

样品	比表面积/( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	平均孔径/nm	总孔容/( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )
活性炭	925.21	1.9887	3.071
微波改性活性炭	901.34	2.0538	2.835

由表可知经过微波改性,W-GAC 的比表面积减少了 2.58%,总孔容减少了 7.68%。只有平均孔径比改性前有所增大。

这是因为,由于微波改性,在加热灼烧的作用下,活性炭部分孔隙结构塌陷以及炭骨架的收缩,使活性炭比表面积和总孔容减小有所减小。W-GAC 的平均孔径与 GAC 相比略有增加,这说明经过微波改性后,活性炭中孔、大孔的含量有所上升<sup>[7]</sup>。

#### 2.1.2 SEM 扫描电镜分析

1000 倍电镜扫描结构如图 1 所示。

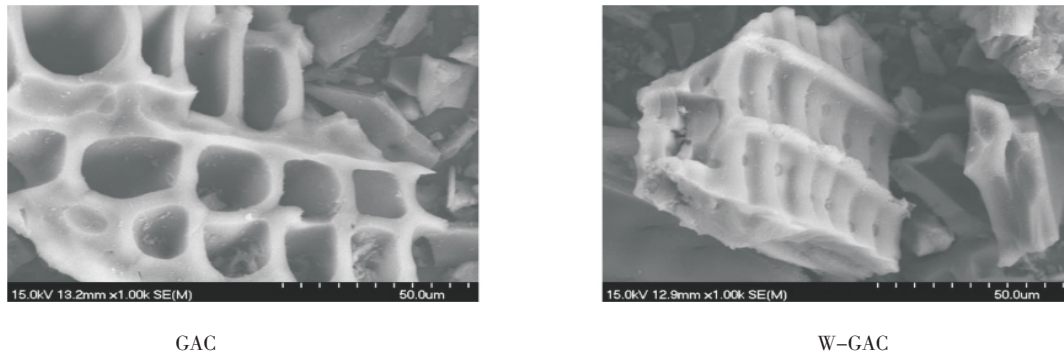


图 1 改性前后活性炭 SEM 结果

由上图可知,GAC 表面比较光滑,孔直径大,表层上有较明显的细小杂质 W-GAC 比 GAC 表面光滑度明显减少,孔的深度明显减小,并且出现向内凹陷的结构。

2.1.3 Boehm 滴定结果分析

表 2 含氧官能团滴定结果 (mmol/g)

样品	羧基	内酯基	酚羟基	酸性官能团	碱性官能团
活性炭	0.237	0.329	0.123	0.689	0.804
改性活性炭	0.059	0.082	0.041	0.182	1.311

由上表可知,微波改性活性炭相对于改性前活性炭的羧基、内酯基、酚羟基减少量较大,酸性官能团的量由 0.689 减少到 0.182 mmol/g,碱性官能团的量由 0.804 增加到 1.311 mmol/g。W-GAC 非极性变大,有利于对染料分子的吸附。

2.2 吸附剂投加量的影响

甲基橙的初始浓度为 20 mg/L (COD<sub>Cr</sub> 为 203.3 mg/L),两种吸附剂投加量对 COD<sub>Cr</sub> 降解率的影响如下图 2 所示。

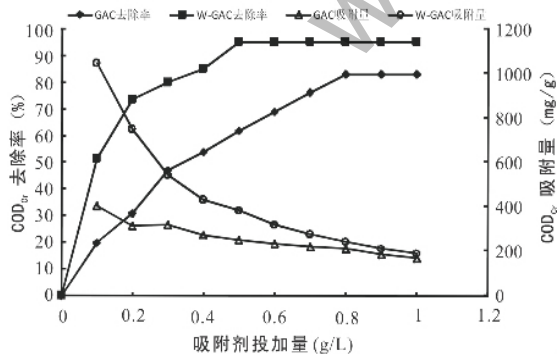


图 2 投加量对 COD<sub>Cr</sub> 去除率的影响

由图 2 可知:在吸附剂投加量逐渐增加的情况下,COD<sub>Cr</sub> 去除率快速增大。吸附剂的投加量为 0.50 g/L 时,W-GAC 对 COD<sub>Cr</sub> 降解率达到了 95.0

%,而此时 GAC 对 COD<sub>Cr</sub> 降解率是 62 %,W-GAC 对甲基橙溶液中 COD<sub>Cr</sub> 去除率是 GAC 的 1.53 倍。

当甲基橙溶液的浓度一样时,投加活性炭的量少,其对应的平衡吸附量越大,随着活性炭量的增加,平衡吸附量不断减小。分析原因:投加活性炭量较小的情况下,单位质量活性炭周围的甲基橙含量就越高,吸附传质动力越大,甲基橙就容易被吸附在活性位点上<sup>[8]</sup>。当投加量相同时,W-GAC 的吸附量明显较 GAC 高,改性后的活性炭对于废水中的甲基橙吸附量增大。

2.3 吸附时间的影响

甲基橙的初始浓度为 20 mg/L(COD<sub>Cr</sub> 为 203.3 mg/L),两种吸附剂投加量为 0.5 g/L,吸附时间对 COD<sub>Cr</sub> 去除率的影响如图 3 所示。

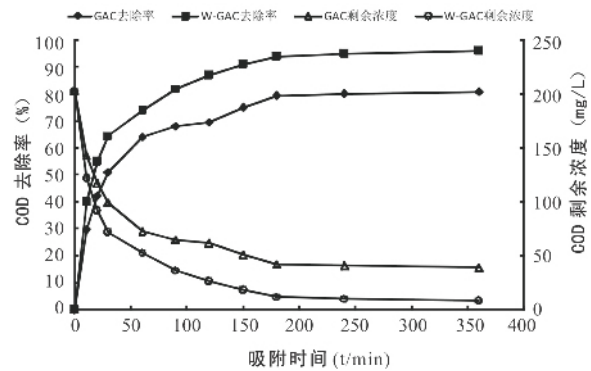


图 3 吸附时间对 COD<sub>Cr</sub> 降解率的影响

由上图可知,吸附甲基橙的过程可分为 3 个阶段:快速、慢速和动态平衡阶段。从吸附开始至 180 min 这段时间内,GAC 对溶液中甲基橙的吸附量是 26.7 mg/g,W-GAC 对溶液中甲基橙的吸附量是 36.0 mg/g,这是因活性炭表面有大量的活性位点,此时甲基橙溶液的溶度较大,吸附动力

大,属于快速吸附阶段;随着吸附的进行,吸附质和吸附剂之间的浓度差逐渐降低,而在之前吸附在活性炭表面的染料分子逐渐通过中、大孔扩散进入到微孔结构中,孔内中扩散速度缓慢,使吸附速率降低<sup>[9]</sup>。对于 180~240 min 时间段,表现为慢速吸附,240 min 时,GAC 和 W-GAC 对甲基橙的吸附量分别为 28.7 mg/g,40.0 mg/g;240 min 之后这段时间,活性炭对溶液中甲基橙的吸附量保持不变,属于平衡状态。

活性炭经改性后对甲基橙的吸附容量提高了 39.4 % 左右,这是因为经微波改性后,其表面的碱性官能团含量增加,非极性增强,吸附活性位点有所增加,有利于染料分子的吸附。虽然改性后比表面积有所下降(降低了 2.58 %),但其表面化学性质(碱性官能团含量增加)的改变起着主导作用,因此 W-GAC 对甲基橙的吸附容量提高。

#### 2.4 pH 值的影响

甲基橙的初始浓度为 20 mg/L(COD<sub>Cr</sub> 为 203.3 mg/L),两种吸附剂投加量为 0.5 g/L,调整不同的 pH 值对 COD<sub>Cr</sub> 降解率的影响如图 4 所示。

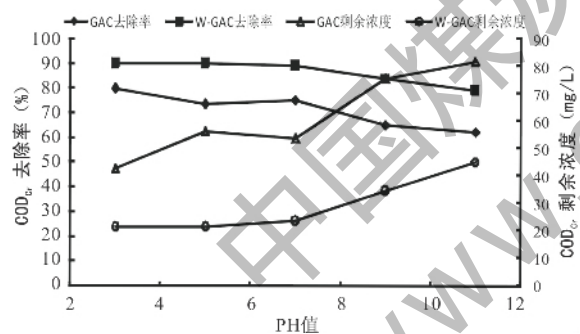
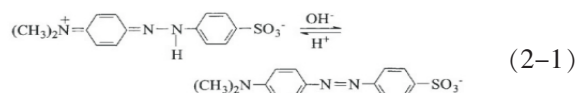


图 4 pH 值对 COD<sub>Cr</sub> 降解率的影响

由上图可知,在活性炭吸附反应进行的过程中,较低的 pH 值有利于活性炭对甲基橙的吸附;随着 pH 值的升高,活性炭对甲基橙的去除效果也随之降低。甲基橙本身在酸性条件与碱性条件下会以不同的结构存在,见如下化学反应式:



在 pH 值较低条件下,活性炭表面 H<sup>+</sup>含量较多,离子间的静电引力使得 SO<sub>3</sub><sup>-</sup>与带正电荷的吸附中心相互作用,增强了甲基橙分子之间与活性炭的作用力。而在 pH 值较高的条件下,活性炭表面的 SO<sub>3</sub><sup>-</sup>会与 OH<sup>-</sup>发生排斥作用,进而影响活

性炭对甲基橙的吸附<sup>[10]</sup>。

#### 2.5 初始浓度的影响

在质量浓度分别为 10 mg/L(COD<sub>Cr</sub>99.7 mg/L)、20 mg/L (COD<sub>Cr</sub>203.3 mg/L)、30 mg/L(COD<sub>Cr</sub>324.0 mg/L)、40 mg/L(COD<sub>Cr</sub>391.2 mg/L)、50 mg/L (COD<sub>Cr</sub>483.3 mg/L)的甲基橙溶液中,加入 0.5 g/L 吸附剂,考察初始浓度对 COD<sub>Cr</sub> 去除率的影响,结果如图 5 所示。

由试验结果可知,在吸附剂投加量一定的情况下,去除率随着初始浓度的增大而降低。这是因为在活性炭投加量一定的情况下,当初始甲基橙溶液浓度较小时,相对来说吸附剂表面的吸附点位是过量的,此时处于快速吸附阶段;当溶液浓度逐渐的增加时,活性炭表面的吸附点位逐渐减少至饱和,吸附能力逐渐减弱;当浓度过量时,过多的甲基橙在溶液中处于游离的状态,去除率不高。

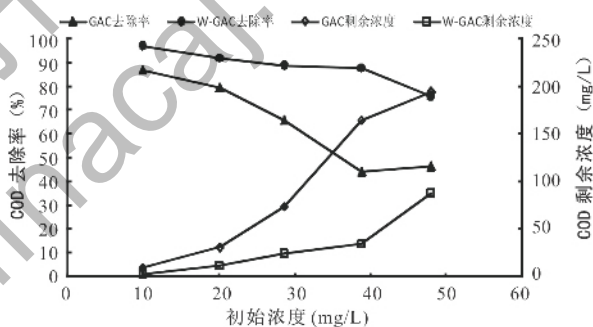


图 5 初始浓度对 COD<sub>Cr</sub> 去除率的影响

#### 2.6 温度的影响

配置浓度为 20 mg/L(COD<sub>Cr</sub> 为 203.3 mg/L)的甲基橙溶液,考察温度对甲基橙的吸附影响。

由结果可知,活性炭随着温度的升高对实际废水中的 COD<sub>Cr</sub> 吸附量增加,当温度是 30 °C 时,COD<sub>Cr</sub> 降解率分别为 70.9 % (GAC) 和 93.9 % (W-GAC),当温度是 10 °C 时,COD<sub>Cr</sub> 降解率分别为 53.4 % (GAC) 和 81.2 % (W-GAC) 这主要是:随着温度升高,染料分子的迁移速度加快,同时活性炭表面对水分子的解析作用也随之加速,且随着温度的升高,染料废水溶液的粘度下降<sup>[11]</sup>。

#### 2.7 吸附动力学分析

##### 2.7.1 动力学模型

有两种广泛应用的动力学模型可以描述 GAC 与 W-GAC 对甲基橙染料分子的吸附过程。

一种是 Langergren 一级速率方程,该模型是假定吸附受扩散步骤的控制,吸附速率正比于平

衡吸附量与 t 时刻吸附量的差值。其表达式是：

$$\lg (q_e - qt) = \lg q_e - (k/2.303)t \quad (2-2)$$

另一种是 Lagergren 二级速率方程，该模型是假定吸附速率受化学反应控制，机理涉及到吸附剂与吸附质之间的电子共用或电子转移<sup>[12]</sup>。其表达式是：

$$t/qt = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e c \quad (2-3)$$

上述两式中，k 是反应吸附常数 (1/min)，q<sub>e</sub>c 为平衡吸附量计算值。

### 2.7.2 动力学分析

以 lg (q<sub>e</sub>-qt) 和 t 作图，作一级速率回归分析，以 t/qt 和 t 作图，作二级速率回归分析，如图 6、图 7，数据参数如表 3、4 所示。

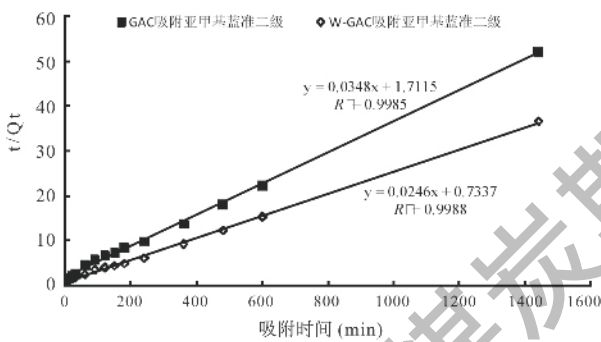


图 6 吸附甲基橙 Lagergren 一级速率方程回归

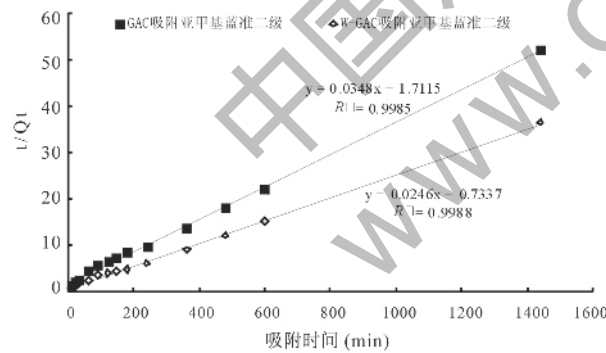


图 7 吸附甲基橙 Lagergren 二级速率方程回归

表 3 活性炭吸附亚甲基蓝的准一级速率方程拟合参数

吸附剂	K <sub>2</sub> (g/mg·min)	q <sub>e</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
GAC	0.00064	36.3636	0.9989
W-GAC	0.00091	40.9836	0.9998

表 4 吸附甲基橙二级速率方程回归参数

吸附剂	K <sub>2</sub> (g/mg·min)	q <sub>e</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
GAC	0.00064	36.3636	0.9989
W-GAC	0.00091	40.9836	0.9998

两组回归参数的对比分析可知，对活性炭吸附亚甲基蓝的反应过程进行 Lagergren 准一级模

型和准二级模型拟合：准一级模型拟合的 R<sup>2</sup> 值分别为 0.9654(GAC)、0.8299(W-GAC)；准二级模型拟合的 R<sup>2</sup> 值分别为 0.9985 (GAC)、0.9988 (W-GAC)。Lagergren 准二级速率方程能较好描述 GAC、W-GAC 对亚甲基蓝的吸附动力学过程，R<sup>2</sup> 值均大于 0.99。但 Lagergren 二级速率方程能更好地描述两种吸附剂对甲基橙的吸附动力学过程，R<sup>2</sup> 均大于 0.99。说明吸附过程由两部分控制，第一部分为甲基橙分子吸附于活性炭表面的过程，速率较快；第二部分为甲基橙分子进入到活性炭的微孔中，与内部的活性位点相结合，速率较慢。

### 3 小结

(1) 经过微波改性，W-GAC 的比表面积有所减小，与 GAC 相比减少了 2.58%，W-GAC 表面酸性含氧基团含量明显减少，碱性基团含量上升，碱性基团的含量是 GAC 的 1.63 倍，表面非极性增强，有利于对染料分子的吸附。吸附性能的改变，由表面物理性质和化学性质双重因素所决定，本研究中，微波改性活性炭其中化学性质的改变（碱性基团含量上升）对吸附效果起主导作用。

(2) 当甲基橙溶液的浓度为 20 mg/L，W-GAC 的最佳投加量为 0.5 g/L，COD<sub>Cr</sub> 去除率达到 95.0%，是 GAC 的 1.532 倍，W-GAC 较 GAC 对染料分子的吸附去除效率显著提高，

(3) 活性炭对溶液中染料分子的吸附过程可分为：快速、慢速以及动态平衡 3 个阶段。180 min 之前为快速阶段，180~240 min 是慢速阶段，240 min 之后吸附剂表面达到吸附和解析的平衡状态，当活性炭投加量为 0.50 g/L，甲基橙溶液的浓度为 20 mg/L 时，吸附平衡时间为 4 h，对甲基橙的吸附容量提高了 1.394 倍。

(4) 随着溶液 pH 值的升高，吸附剂对甲基橙的去除率降低。随着温度的升高，活性炭的吸附能力增强，活性炭吸附染料分子的反应属于吸热反应。

(5) GAC 和 W-GAC 吸附甲基橙的反应属于 Lagergren 准二级反应，相关系数 R<sup>2</sup> 值都在 0.99 以上。

在最佳工况下，COD<sub>Cr</sub> 的降解率提高了 53.2%。

(下转第 4 页)

塔传质性能及其强化 现代化工, 2003, 23, (236-238).

- [3]. 霍旺. 石灰石-石膏湿法脱硫过程的吸收、氧化及结晶机理研究. 浙江大学, 杭州, 2009.
- [4]. 胡金榜, 胡玲玲, 段振亚, 陈志强. 湿法烟气脱硫添加剂研究进展. 化学工业与工程, 2005, 22, (6): 456-460.
- [5]. 侯家涛, 王丰, 于燕. 不同脱硫剂和脱硫添加剂在文丘里洗涤器上脱硫性能的研究. 能源环境保护, 2011, 25, (4): 33-37.
- [6]. 马立波, 项光明, 赵旭东, 姚强. 添加剂强化石灰石湿法烟气脱硫实验研究. 环境科学研究, 2006, 19, (1): 39-42.
- [7]. 鲍静静, 印华斌, 杨林军, 颜金培, 黄永刚, 沈湘林. 湿法烟气脱硫系统的脱汞性能研究. 动力工程, 2009, 29, (7): 664-470.
- [8]. 陈传敏, 唐栋材, 胡明华. WFGD 添加剂研究进展与应用探讨. 电力科技与环保, 2011, 27, (5): 1-4.
- [9]. 吴国华, 朴香兰, 王玉军, 朱慎林. 添加剂强化石灰/石灰石烟气脱硫过程的应用及研究进展. 环境科学动态, 2004, (3): 12-14.
- [10]. 杨磊, 卢啸风. WFGD 工艺典型脱硫添加剂应用探讨. 电站系统工程, 2007, 23, (3): 4-6.

- [11]. 王乃光, 阿娜尔, 刘启旺, 韩玉霞. 有机酸盐强化石灰石湿法烟气脱硫试验研究. 中国电机工程学报, 2008, 28, (17): 61-65.
- [12]. 禾志强, 周鹏, 张铭, 刘启旺, 祁利明. 有机酸添加剂在石灰石-石膏法脱硫中应用的试验研究. 中国电机工程学报, 2011, 31, (23): 34-40.
- [13]. 刘盛余, 刘晓飞, 肖文德. 鼓泡塔中有机酸强化粗颗粒石灰石新型烟气脱硫. 环境污染与防治, 2006, 28, (6): 428-431.
- [14]. 连长康, 赵春英, 张志仁, 刘晓艺. 复合添加剂在湿法烟气脱硫中的应用研究. 当代化工, 2011, 40, (2): 131-133.
- [15]. 周长丽, 李建锁. 表面活性剂在湿法烟气脱硫除尘中的应用. 洁净煤技术, 2006, 12, (2): 72-74.
- [16]. 雷鸣, 赵彩虹, 丹慧杰. 新型脱硫添加剂在烟气脱硫工艺中的应用. 热力发电, 2012, 41, (2): 60-63.
- [17]. 宫俊亭, 谢飞. PBA 添加剂在湿法脱硫系统中的应用. 电力科技与环保, 2011, 27, (6): 24-26.
- [18]. 张岩, 周佑. 石灰石湿法烟气脱硫添加剂应用及评价方法. 洁净煤技术, 2011, 17, (1): 55-58.

(上接第 23 页)

吸附过程可以分为快速、慢速和动态平衡三个阶段。浓度为 20 mg/L 时, 两种吸附剂的吸附平衡时间为 4 h。

(6) 在活性炭吸附反应进行的过程中, 较低的 pH 值有利于活性炭对甲基橙的吸附; 随着 pH 值的升高, 活性炭对甲基橙的去除效果也随之降低。W-GAC 的吸附量 pH 变化过程中较 GAC 高。

(7) 吸附反应属于吸热反应。且 Langmuir 吸附等温线与 Lagergren 二级速率方程能较好地描述吸附过程, 相关系数  $R^2$  都在 0.99 以上。

#### 参考文献

- [1] 朱虹, 孙杰, 李剑超. 印染废水处理技术[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2004.
- [2] 谭艺, 林亲铁. 印染废水深度处理与回用技术研究进展[J]. 广东化工, 2009, 36(10): 132-133.
- [3] 金晶, 汪永辉. 印染废水深度处理回用技术[J]. 中国资源综合利用, 2005, 8: 14-17.

- [4] 张乐忠, 胡家朋, 赵升云, 刘俊劭. 活性炭改性研究新进展[J]. 材料导报, 2009, 23(11): 435-438.
- [5] 韩菊. 密封消解法测定 COD 的方法研究 [J]. 河北工业科技, 2009, 26(6): 464-470.
- [6] 龚兵丽, 邱宇平, 赵雅萍, 等. 黑碳吸附亚甲基蓝染料废水的行为研究[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(11): 18-23.
- [7] 丁春生, 毛凌俊, 吴杰, 沈嘉辰. 微波改性活性炭深度处理亚甲基蓝染料废水的研究[J]. 工业水处理, 2015, 01: 68-71+96.
- [8] 张佳. 中孔活性炭的化学改性及其对  $Pb^{2+}$  的吸附性能研究[D]. 南京: 南京理工大学 2007.
- [9] 毛磊, 童仕唐, 王宇. 对用于活性炭表面含氧官能团分析的 Boehm 滴定法的几点讨论[J]. 炭素技术, 2011, 2(30): 17-19.
- [10] Dimitrova SV. Metal sorption on blast-furnace slag [J]. Water Res, 1996, 30: 228-332.
- [11] 彭书传, 王诗生, 陈天虎, 等. 坡缕石对水中亚甲基蓝的吸附动力学[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(6): 733-738.
- [12] MOHAN D, GUPTA V K, SRIVASTAVA S K, SRIVASTAVA S K, et al. Kinetics of mercury adsorption from wastewater using activated carbon derived from fertilizer waste[J]. Colloids and Surfaces(A): Physicochemical and Engineering Aspects, 2003, 52(2/3): 835-841.