文章编号: 1674 − 7054(2023)04 − 0371 − 08

$FeCl_3$ 改性活性炭的制备、表征与吸附性能研究

林德鑫, 衣雪松
(海南大学 生态与环境学院/海南省农林环境过程与生态调控重点实验室, 海口 570228)

摘　要: 为了探寻高效去除染料废水污染物的适宜吸附剂, 以污水处理厂污泥和槟榔秸秆为原料, 制备出活性炭 (AC), 并通过负载 $FeCl_3$, 得到 $FeCl_3$-活性炭(FAC), 通过扫描电镜、比表面分析仪、红外光谱仪及 X-射线光电子能谱仪对所得 2 种活性炭的物理化学特性进行表征。结果表明, 铁离子成功地附载于 AC 上, 且使 FAC 较 AC 的孔隙结构和比表面积均有一定程度的增加。当 pH 值处于 4.0 ~ 10.0 时, FAC 较 AC 对亚甲基蓝的吸附能力更强。两活性炭的吸附等温线均符合 Langmuir 模型, 其中 FAC 和 AC 的最大吸附量分别为 133.33 和 341.30 $mg·g^{-1}$。此外, 两活性炭的吸附动力学模型均符合二级动力学模型; 通过热力学参数的求解可知, 两活性炭对水中染料(亚甲基蓝)的吸附过程是吸热的、自发的、可行的。

关键词: $FeCl_3$-活性炭; 亚甲基蓝; 改性; 吸附
中图分类号: X 703　　**文献标志码:** A
引用格式: 林德鑫, 衣雪松. $FeCl_3$ 改性活性炭的制备、表征与吸附性能研究 [J]. 热带生物学报, 2023, 14(4): 371−378. DOI: 10.15886/j.cnki.rdswxb.2023.04.004

工业化进程的加速, 对染料的需求日益增强。据统计, 每年约有 700 万 t 的染料废水未经处理直接排放, 对水环境、水生态、水资源带来了巨大的危害, 并严重危害着人类的健康[1]。为解决这一问题, 科学家采用混凝、电化学、光催化、膜过滤、生物以及吸附等多种方法对水中的染料进行了去除研究[2]。然而, 这些方法普遍存在各自的技术弱点, 如膜过滤成本高, 生物处理效率低, 电化学处理能耗大[3 − 4] 等, 因此, 开发环保、廉价、高效的染料废水处理技术势在必行[4]。活性炭具有比表面积大和孔隙结构复杂, 能有效去除色度、臭味物质、部分离子和大多数有机物质[5 − 7], 但普通活性炭的吸附效率偏低, 再生困难, 制约了其工业化应用[8], 一般需要对其进行改性处理。金属离子改性是一种常用的活性炭改性方法, 它具有简单、廉价且能显著提高吸附能力的特点[9 − 10]。通常, 人们会通过将金属离子、金属螯合物等负载到普通活性炭, 制备出结构更加优良、官能团更丰富的新型吸附剂。有研究表明[11], 通过金属离子修饰后的活性炭对去除水中碘、磷酸盐和硝酸盐等污染物较普通活性炭优势明显, 但利用 $FeCl_3$ 对活性炭进行修饰, 用于染料废水中亚甲基蓝的去除研究尚未见类似报道。因此, 本研究以海南省大量存在的农业废弃物槟榔残枝和污水厂废弃污泥为原料, 制备出了普通活性炭, 并通过对其利用 $FeCl_3$ 的负载修饰, 大大提升了吸附性能, 实现了对废水中亚甲基蓝的高效去除。本研究通过对活性炭修饰 $FeCl_3$ 前后的表面形貌、官能团种类和比表面积等的差异分析, 吸附等温线模拟, 吸附动力学和吸附热力学参数求取等, 考察了亚甲基蓝在两种活性炭上的吸附特性, 探讨了其吸附机理, 本研究的目的是通过利用对 $FeCl_3$ 普通活性炭进行功能化修饰, 实现活性炭的化学改性, 优化活性炭的理化性质, 提高其吸附能力, 为染料废水中污染物的高效去除提供科学依据。

收稿日期: 2022 − 04 − 28　　**修回日期:** 2022 − 06 − 20
基金项目: 国家自然科学基金项目 (51968017)
第一作者: 林德鑫(1996−), 男, 海南大学生态与环境学院 2019 级硕士研究生. E-mail: 2918306480@qq.com
通信作者: 衣雪松(1982−), 男, 博士, 教授. 研究方向: 水处理与资源化. E-mail: cedar401@163.com

1 材料与方法

1.1 活性炭的制备 污泥来源于海口市白沙门污水处理厂的剩余污泥(Municipal sludge, MS), 槟榔来源于琼中县槟榔残枝(Betel nut, BN)。对上述材料进行清水洗涤, 置于(105± 5)℃ 烘箱中干燥 24 h, 将干燥后的槟榔和污泥按质量比 1∶1 混合; 破碎后过 0.15 mm 筛, 即得槟榔和污泥混合物; 将该材料置于 2.0 mol·L^{-1} H_3PO_4 溶液中浸泡 24 h, 再次置于 105 ℃ 的烘箱干燥 12 h。此后, 在惰性气氛 (N_2) 的管式炉中, 以 30 ℃·min^{-1} 的升温速率升温至 600 ℃, 热解 60 min。待自然冷却至室温后, 利用 1 mol·L^{-1} 的 HCl 溶液浸泡, 并用蒸馏水清洗至中性。最后将上述样品置于 105 ℃ 烘箱中干燥 12 h, 即可制得粉末活性炭(activated carbon, AC)。

将所得粉末 AC 加入 100 mL0.5 mol·L^{-1} $FeCl_3$ 溶液的锥形瓶中, 封口后放置恒温水浴摇床中以 180 r·min^{-1} 的振荡速率在 60 ℃ 下振荡 24 h, 过滤后在 105 ℃ 的烘箱中烘干。最后置于氮氛围的管式炉中, 于 300 ℃ 下热解 60 min, 可得 $FeCl_3$ 修饰的活性炭, ($FeCl_3$-loaded activated carbon, FAC)。

1.2 实验仪器与试剂 FTIR-ATR 光谱仪(日本岛津), Verios G4 UC 场发射扫描电子显微镜(SEM, Thermoscientific, 美国), 比表面积分析仪(ASAP 2460, Micromeritics, 美国), X 射线光电子能谱仪(AXIS SUPRA, 日本岛津)。亚甲基蓝(Methylene blue, MB, 国药集团化学试剂有限公司), $FeCl_3$、HCl、NaOH、H_3PO_4(AR, 广州化学试剂公司)。

1.3 活性炭的表征与方法 官能团采用衰减全反射率 (ATR) 法由傅里叶红外光谱仪(FTIR-ATR)测定, 光谱分辨率为 8 cm^{-1}, 扫描范围约 400 ~ 4 000 cm^{-1}。活性炭的形态结构用场发射扫描电子显微镜(SEM)观察, 采用溅射技术喷金。活性炭表面元素用 X 射线光电子能谱(XPS)测定。比表面积利用物理吸附分析仪分析, 载气为 N_2, 分析池的温度为 77K。测试前, 样品在 300 ℃ 的真空下脱气 21 h, 以消除孔隙中吸附的任何水分和气体分子。亚甲基蓝值(MB)按国标法(GB/T 12496.8—2015)测定。

1.4 FAC 吸附实验 取 0.15 g 的 AC 和 FAC 放入 50 mL 亚甲基蓝水溶液(250 mg·L^{-1})中振荡 24 h, 测定溶液中亚甲基蓝的浓度, 所有吸附实验平行进行 3 次, 以获得平均报告值。根据式 (1) 和式 (2) 计算染料吸附在吸附剂上的量 Q_e (mg·g^{-1}) 和吸附效率 (A_E, %):

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M}, \tag{1}$$

$$A_E = \frac{(C_0 - C_e)}{M} \times 100, \tag{2}$$

式中, C_0: 溶液中亚甲基蓝的初始浓度, mg·L^{-1}; C_e: 平衡时刻亚甲基蓝的浓度, mg·L^{-1}; V: 溶液体积, L; M: 吸附剂质量, g; Q_e: 吸附在吸附剂上的亚甲基蓝量, mg·g^{-1}; A_E 为 MB 的吸附效率, %。

采用拟一级和拟二级动力学模型对吸附过程进行动力学研究。一级 (3) 和二级 (4) Lagergren 模型的公式分别如下:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right) \cdot t, \tag{3}$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \left(\frac{1}{Q_e}\right) \cdot t, \tag{4}$$

式中, Q_e: 平衡时吸附在活性炭上的 MB 量, mg·g^{-1}; Q_t: 初始时间点吸附在活性炭上的 MB 量, mg·g^{-1}; t: 吸附时间, min; k_1: 一级速率常数, 1·min^{-1}; k_2: 二级速率常数, g·(mg·min)$^{-1}$。

采用 2 种不同的 Langmuir 和 Freundlich 等温线模型拟合吸附平衡等温线。Langmuir (5) 和 Freundlich (6) 等温模型的公式分别如下:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m \cdot a} \cdot \frac{1}{C_e}, \tag{5}$$

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

式中, Q_e: 溶液中的平衡染料浓度, mg·L^{-1}; 在 Langmuir 模型中, Q_m: 最大单分子层吸附容量, mg·g^{-1}; a: 朗缪尔常数, L·mg^{-1}; K_F: Freundlich 常数, mg·g^{-1}; 1/n: Freundlich 吸附强度参数。

温度对吸附的影响可以用热力学参数阐明吸附过程, 热力学参数的值由公式计算得到:

$$\Delta G = -RT \ln k_d, \tag{7}$$

$$\ln k_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}, \tag{8}$$

式中, ΔG: 标准吉布斯自由能, (kJ·mol^{-1}), $\Delta G < 0$, 反应自发; ΔS [J·(K·mol)$^{-1}$]: 熵变, J·(K·mol)$^{-1}$; ΔH: 焓变, (kJ·mol^{-1}); T: 溶液温度, K; K_d: 平衡系数; R: 气体常数, 8.314 J·(mol·K)$^{-1}$。

2　结果与分析

2.1　活性炭的形态结构表征

2.1.1　活性炭的表面形态　AC 和 FAC 的表面形貌如图 1 所示。AC 的形貌结构较为简单和平滑，有一定量的孔隙结构。究其原因，可能是共热解过程以及活化剂的影响下，加速了混合原材料的腐蚀以及结构化而产生的[4]。与 AC 相比，FAC 的表面粗糙、不规则，孔隙结构复杂，孔隙数量增多，表明 Fe^{3+}的添加，一方面促使活性炭的结构发生了重组，同时 Fe^{3+}与 AC 表面官能团发生化学反应而修饰其上，使其结构更为复杂，而粗糙的表面结构和多孔性有利于亚甲基蓝在活性炭中的扩散[12]。

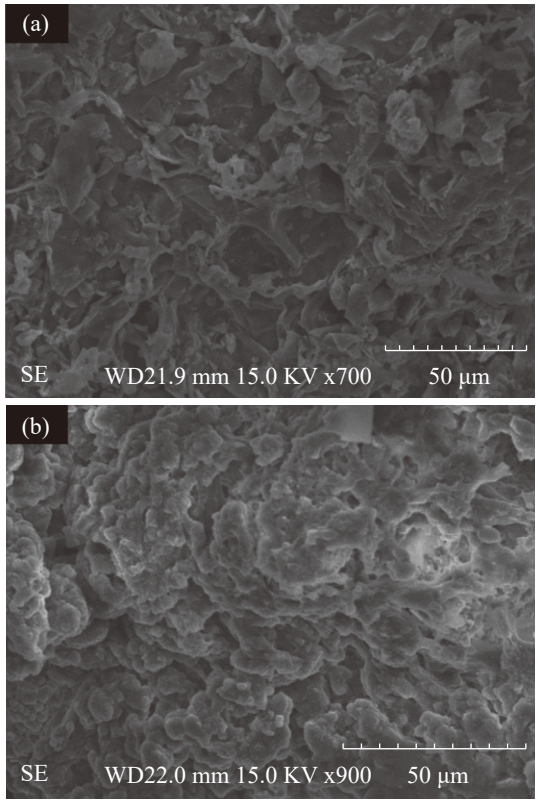

图 1　AC (a) 和 FAC (b) 的 SEM 图

2.1.2　活性炭的比表面积及孔隙分布分析　采用氮气吸附/解吸等温线计算样品的比表面积。FAC 样品的氮气吸附/解吸等温线的详细分析如图 2 所示。FAC 的迟滞回线位于相对压力 0.5~1.0 范围内，出现的窄缝状曲线被分类为 H4 型，可能是氮气引起活性炭中毛细管凝结，且该现象缓慢增加，表明 FAC 有中孔结构的存在[13]。如图 2-b 所示，孔径在 6 ~ 50 nm 处出现一个宽峰，说明 FAC 的孔径大多小于 50 nm。AC 和 FAC 的化学结构和理化性能见表 1。相比于 AC，FAC 的比表面积、总孔体积、微孔体积和孔径结构都有一定的增加，为亚甲基蓝提供了更多的吸附位点[14]。Fe^{3+}的添加破坏活性炭的孔隙结构，使其获得更大的比表面积。Fe^{3+}主要沉积在大中孔内，使孔径结构发生变化，且中微孔数量增多[5]。

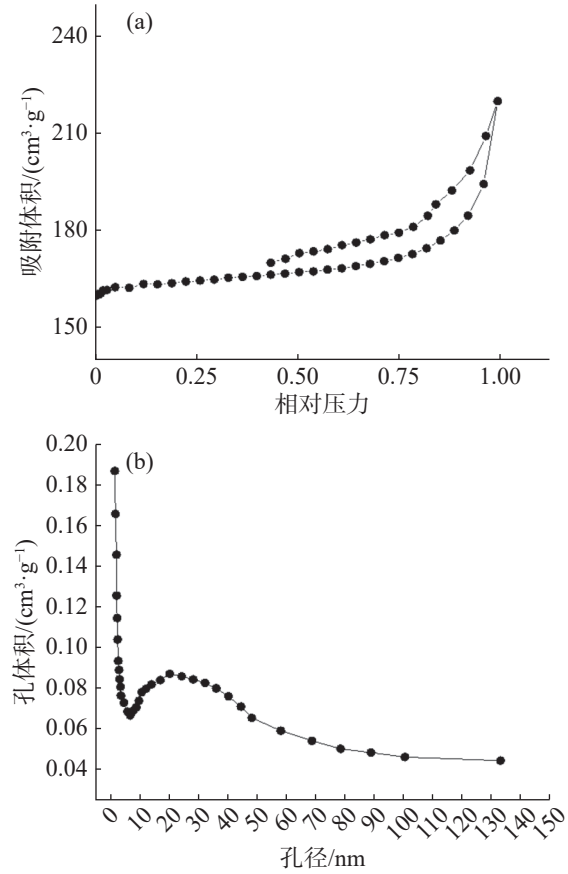

图 2　FAC 的 N_2 吸附-脱附曲线 (a) 及孔径分布曲线 (b)

2.2　活性炭的光谱表征

2.2.1　表面官能团分析　Fe^{3+}使活性炭表面化学性质和孔结构发生变化，与此同时污染物在改性活性炭上的吸附容量也发生了重大的变化[15]。通过红外光谱技术 (FT-IR) 确认两种吸附剂表面的官能团，并分析 2 种活性炭表面化学性质的差异，所得结果如图 3 所示。FT-IR 光谱显示活性炭在 3 000~3 700 cm^{-1} 处具有宽吸收峰，其归因于−OH 基团或醛，表明 AC 表面存在一些羟基。1 624 cm^{-1} 处的特征峰对应于芳香族的 C=C 官能团或者酮和酰胺中的 C=O 官能团的伸缩振动。特征峰值出现在 1 405 cm^{-1} 处，表明存在羧酸根(O=C-O)的伸缩振动。1 018 cm^{-1} 处的特征峰对应于 C-O 官能团的伸缩振动。

表 1 AC 和 FAC 的多孔结构参数

样本	表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)		孔体积/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	平均孔径/nm
	总表面积	微孔表面积		
AC	586.37	416.51	0.34	2.19
FAC	601.12	443.62	0.41	3.03

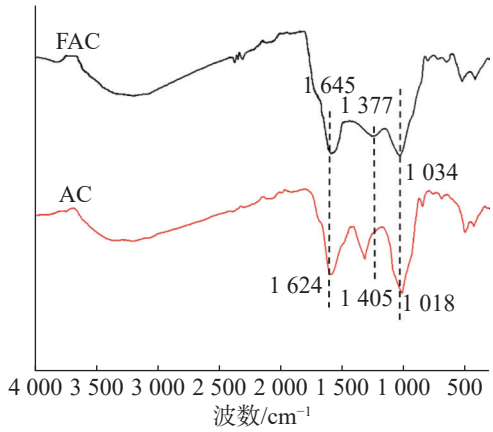

图 3 AC 和 FAC 的 FT-IR 图谱[16]

通过 Fe^{3+}负载后，$FeCl_3$ –活性炭(FAC)的红外光谱结果与 AC 有着明显的差异，如图 3 所示[16]。其中，1 645 cm^{-1} 和 1 377 cm^{-1}、1 034cm^{-1} 范围的峰强度明显减小，1 624 cm^{-1}、1 405 cm^{-1} 和 1 018 cm^{-1} 的特征峰向 1 645 cm^{-1}、1 377 cm^{-1} 和 1 034 cm^{-1} 偏移。这可能是负载的 Fe^{3+}与活性炭上的官能团(- OH, -C=O 和- COOH)产生络合作用，导致吸光度下降，并形成 -(COO)n-Fe, -(CO)n-Fe 和 - On- Fe 等含铁产物[7]。此外，$FeCl_3$-活性炭(FAC)在约 471 cm^{-1} 处出现了 1 条新的吸附峰，该处存在 Fe-O 和 FeOOH 拉伸振动带，这是 Fe^{3+}修饰活性炭的典型基团[17]。这些结果表明 Fe^{3+}附着在活性炭表面和孔结构，提供更多的吸附位点，有利于吸附大量的污染物[9]。

2.2.2 X 射线光电子能谱分析 活性炭表面是否含有铁元素，可以通过 X 射线光电子能谱进一步分析判别[16](图 4)。在 X- 射线光电子能谱全谱(图 4-a)中，与 AC 相比，在 705~730 eV 的 FAC 上出现了 Fe 2p 的光谱峰，而 AC 则没有出现这个光谱峰，表明 FAC 上有铁元素的存在；从图 4-b 可以明显看出 FAC 在 710 eV 处出现了 Fe 2p 的光谱峰，AC 则没有明显的光谱峰，这同样可以推知三价铁离子已经成功固载到活性炭上[10]。

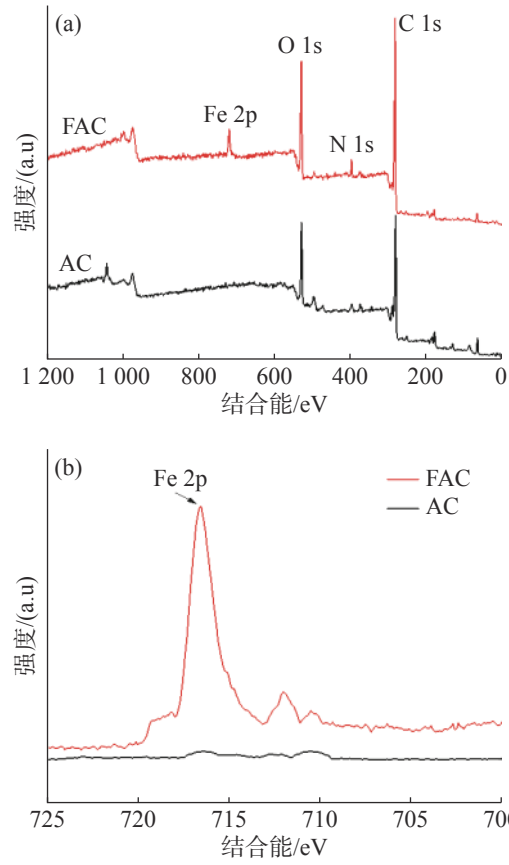

图 4 AC 和 FAC 的 XPS 谱图
(a)全谱图；(b) Fe 2p 单谱图。

2.3 操作因素对吸附的影响机制

2.3.1 pH 对吸附性能的影响 如图 5 所示，研究溶液的 pH 值对 MB 吸附容量的影响。pH 值的变化会影响 AC 表面的净电荷和吸附能力。在 pH 值为 7.0 时，MB 对 AC 和 FAC 的吸附值分别为 54.48 和 75.27 $mg \cdot g^{-1}$。当 pH 值为 4.0 时，MB 对 AC 和 FAC 的吸附值分别降至 45.32 和 59.56 $mg \cdot g^{-1}$。当 pH 值为 10 时，MB 对 AC 和 FAC 的吸附值分别为 64.63 和 96.72 $mg \cdot g^{-1}$，FAC 吸附性能明显高于 AC。究其原因，可能是在酸性 pH 条件下，AC 表面带有正电荷会与阳离子 MB 之间产生相互排斥，进而阻碍吸附过程，而在碱性条件下会发生静电相互作用。这些相互影响会促进或阻碍吸附过程[18]。

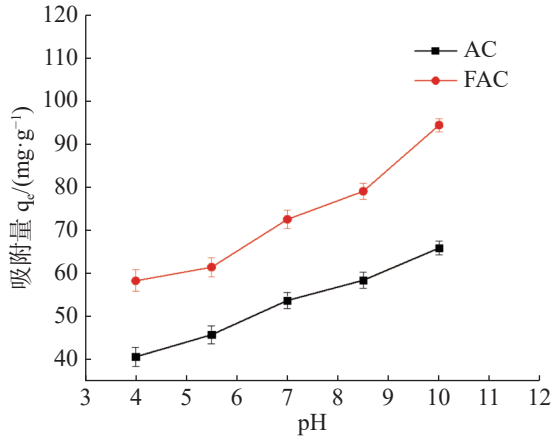

图 5　溶液的 pH 对 AC 和 FAC 吸附 MB 的影响

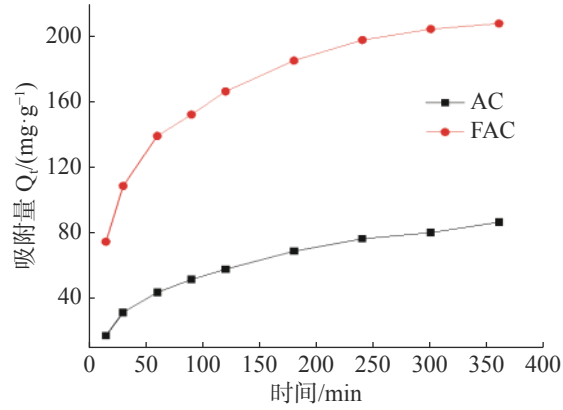

图 6　AC 和 FAC 的吸附动力学曲线

2.4　吸附实验

2.4.1　吸附动力学　吸附动力学主要用于研究吸附速率随时间的变化[18]。在 25 ℃ 下, AC 和 FAC 对 MB 的吸附动力学曲线如图 6 所示。活性炭的吸附量随时间增加而增加, 到达 24 h 吸附趋于平衡; 在 360 min 内, AC 和 FAC 的吸附量分别为 86.95 mg·g^{-1} 和 208.09 mg·g^{-1} , 吸附速率分别为 34.78% 和 83.2%。

为了进一步认识吸附动力学特征, 笔者采用 2 种动力学模型来拟合 MB 在 AC 和 FAC 上的吸附过程[19]。通过线性拟合, 得出这些模型的参数和相关系数 (R^2), 如表 2 所示。二阶动力模型对 AC 和 FAC 的吸附过程拟合较好, 相关系数 R^2 > 0.99, 表明吸附速率与污染物浓度成正比。而 FAC 的 K 值为 0.000 16 g·(mg·min)$^{-1}$, 显示出良好的吸附效率。如表 2 所示, FAC 的吸附平衡量为 215.10 mg·g^{-1} 与 360 min 的实测值 208.09 mg·g^{-1} 相近。

表 2　MB 在 AC 和 FAC 上的吸附过程的一级和二级动力学参数

样本	一级动力学模型			二级动力学模型		
	K_1 /(1·min^{-1})	$Q_{e,\,Cal}$/ (mg·g^{-1})	R^2	K_2 / [g·(mg.min)$^{-1}$]	$Q_{e,\,Cal}$ /(mg·g^{-1})	R^2
AC	0.0074	26.92	0.988 15	0.000 83	109.05	0.990 9
FAC	0.0108	177.83	0.985 65	0.000 26	215.10	0.995 9

2.4.2　吸附等温线　采用吸附等温线模型对 MB 在活性炭上的吸附平衡过程进行数据拟合。吸附等温模型的研究对吸附平衡数据的分析具有重要意义, 其结果提供了吸附剂活性位点上可能发生的吸附现象的信息[20]。维持温度不变的情况下, 吸附质与液体中物质分子达到平衡浓度时的关系既是吸附等温线。在 25 ℃ 条件下 AC 和 FAC 上的吸附等温线如图 7 所示。应用 Langmuir 模型对 AC 和 FAC 样品的吸附结果如表 3 所示。制备的 2 种活性炭与 Langmuir 等温线的实验值具有极好的相关系数(R^2 > 0.99), 而且高于 Freundlich 模型。2 种材料吸附 MB 的拟合曲线与 Langmuir 吸附等温线高度吻合, 这表明该染料试剂在 2 种材料上的吸附是一个复杂的过程, 主要以均匀的表面和单层吸附去描述活性炭吸附过程, 而没有考虑吸附质分子之间的相互作用。FAC 在该温度下的最大吸附容量 (341.1 mg·g^{-1}) 明显高于 AC (123.22 mg·g^{-1}), 表明 FAC 比 AC 具有更好的 MB 吸附能力。$FeCl_3$ 的改性可能会增加活性炭表面的吸附位点数量, 导致 2 种活性炭的 Langmuir 等温线常数 a 显著不同。

2.4.3　吸附热力学　如表 4 所示, AC 和 FAC 的 ΔG 值均为负值, 表明吸附质在溶液中转移到吸附剂表面是自发的过程[17]。而 AC 和 FAC 的 ΔH 值均为正值 (AC 和 FAC 分别为 20.05 和 73.33 kJ·mol^{-1}), 表明为吸热吸附过程, ΔG 随温度的变化趋势证明了这一点。随着温度的升高 ΔG 值也随之增大, 说明随着温度的升高, AC 和 FAC 对 MB 的吸附能力更强。此外, AC 和 FAC 对该吸附过程的 ΔS 值分别为 45.41 和 202.01 J· (mol· K)$^{-1}$,

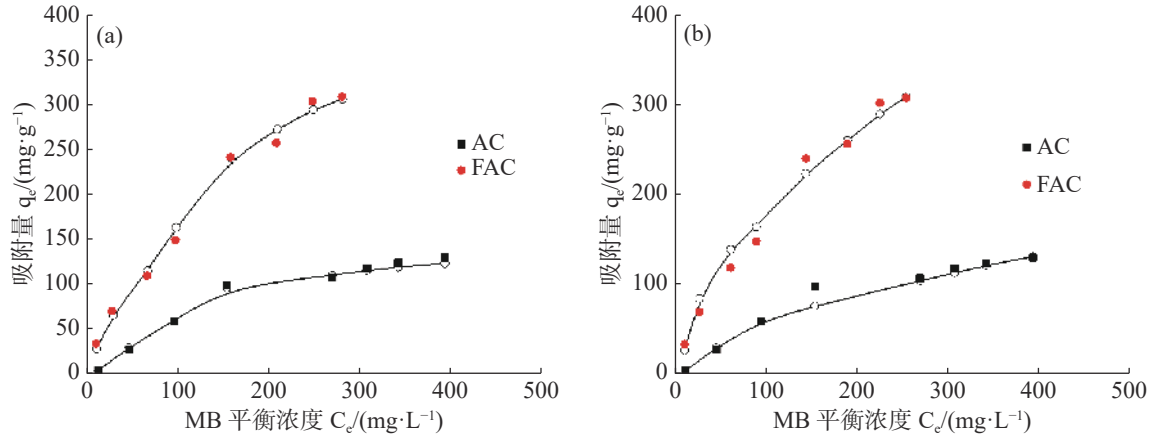

图 7 25 ℃ 条件下 AC 和 FAC 的 Langmuir (a) 和 Freundlich (b) 吸附等温线

表 3 Langmuir 和 Freundlich 等温线模型的参数

样本	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	Q_m/(mg·g^{-1})	a/ (L·mg^{-1})	R^2	K_F	n	R^2
AC	123.22	0.005 6	0.99	26.39	4.84	0.98
FAC	341.1	0.069 6	0.99	79.01	2.85	0.94

表 4 AC 和 FAC 吸附 MB 的热力学参数

样本	△G /(kJ·mol^{-1})					△H /(kJ·mol^{-1})	△S/[J·(mol·K)$^{-1}$]
	293K	298K	303K	308K	313K		
AC	−6.87	−6.59	−6.42	−6.19	−5.97	20.05	45.41
FAC	−14.14	−12.8	−12.12	−11.11	−10.10	73.33	202.01

表明 MB 分子在活性炭上的吸附是吸热的，且在吸附过程中的随机性增加。

3 讨 论

活性炭是一种优质的污染物吸附剂，其中影响活性炭去除污染物的重要因素有比表面积、孔径以及表面官能团等特性[21]。根据活性炭的表面形貌观察得知，FAC 的孔径和表面结构发生了显著变化，表面更加粗糙、不规则，孔隙数量增多，吸附位点增加。这可能是 Fe^{3+}的添加促使活性炭的结构发生了重组，同时 Fe^{3+}进入到活性炭的孔隙内部，导致碳壁氧化，孔径增大以及孔隙率增加。因此，FAC 粗糙的表面结构、多孔特性，以及足够的吸附位点，有利于大量的 MB 分子在 FAC 中的扩散。此外，Fe^{3+}改性后活性炭的表面积、孔体积以及孔径都有一定程度的增加。

根据 FTIR 光谱表明，通过活性炭表面的-OH 官能团与 MB 的 N 原子形成氢键[19]，以及 C-O 官能团与 MB 的芳环之间的 π-π 键相互作用，来促进 MB 的吸附[13]。从图 3 可以明显看出，活性炭在 3 000~3700 cm^{-1} 处具有宽吸收峰，表明在 FAC 表面上存在-OH；而在 1018 cm^{-1} 处的吸收峰出现，表明 FAC 拥有 C-O 官能团。这些 O-H 和 C-O 官能团通过氢键相互作用和 π-π 键相互作用将 MB 分子转移到其表面上[22]。

此外，FAC 的吸附机制也受到静电相互作用的影响[4, 6]。MB 分子在水溶液中呈现正电状态。当 pH 处于 较低状态，水溶液中的 H^+浓度相对较高，H^+会与 FAC 表面的-OH 形成 OH^{2+}，使得 FAC 呈现正电状态，会与阳离子 MB 之间产生相互排斥，进而阻碍吸附过程；并且 H^+也会与阳离子 MB 出现竞争吸附。随着 pH 值的不断上升，H^+含量不断下降，在碱性条件下，FAC 会与 MB 分子发生静电相互作用。因此，MB 在 FAC 上的吸附机理主要是比表面积和孔结构、氢键相互作用和 π-π 键相互作用，以及在碱性条件下的静电相互作用。

4　结　论

利用剩余污泥和槟榔残枝为材料制备出 AC, 并通过将 $FeCl_3$ 修饰其上, 形成新型强吸附性能的 FAC。研究发现经 Fe^{3+}修饰后的 FAC, 较 AC 的比表面积、总孔体积、表面粗糙度等均有一定的提高。活性炭的 MB 吸附量随 pH 值的增加而升高, 且当 pH 值高于 7 时, 吸附容量提高显著。AC 和 FAC 对 MB 的吸附过程均符合 Langmuir 等温吸附模型 ($R^2 > 0.99$), AC 和 FAC 的饱和吸附量分别为 123.22 和 340.1 $mg \cdot g^{-1}$。AC 和 FAC 对亚甲基蓝的吸附过程均符合二级吸附动力学模型, 相关系数 R^2 都高达 0.99。AC 和 FAC 的吸附热力学参数 ΔH 值 (分别为 20.05 和 73.33 $kJ \cdot mol^{-1}$) 均为正值, 且 ΔH 分别为 45.41 和 73.33 $J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$, 表明该吸附过程均为自发的吸热过程。鉴于 FAC 的制备方法简单, 原料易得, 因此认为, FAC 可以作为一种有应用前景的废水处理吸附剂。

参考文献:

[1] SOMESTA N, SRICHAROENCHAIKUL V, AHT-ONG D. Adsorption removal of methylene blue onto activated carbon/cellulose biocomposite films: Equilibrium and kinetic studies [J]. Materials Chemistry and Physics, 2020, 240(1): 122221.

[2] 李鑫璐, 赵建海, 王康, 等. 氢氧化镁改性活性炭对 Cu(Ⅱ) 的吸附[J]. 精细化工, 2020, 37(1): 130 − 134.

[3] 刘静, 金燚翥. 氧化铁改性活性炭制备表征及性能研究[J]. 炭素, 2020(3): 10 − 13.

[4] 张绍均, 陈毅贞, 张文生, 等. 三氯化铁改性活性炭对水中甲苯胺蓝的吸附[J]. 环境与健康杂志, 2020, 37(2): 168 − 172.

[5] 张中杰, 伍雅婧, 王慧. 载铁 (Fe^{3+}) 活性炭去除饮用水中砷的性能研究[J]. 世界科技研究与发展, 2014, 36(2): 129 − 132.

[6] LIU Y, LIU X, DONG W, et al. Efficient adsorption of sulfamethazine onto modified activated carbon: A plausible adsorption mechanism [J]. Scientific Reports, 2017, 7: 12437.

[7] XIONG Y, TONG Q, SHAN W, et al. Arsenic transformation and adsorption by iron hydroxide/manganese dioxide doped straw activated carbon [J]. Applied Surface Science, 2017, 416: 618 − 627.

[8] YI Y, WANG X, MA J, et al. Fe(III) modified Egeria najas driven-biochar for highly improved reduction and adsorption performance of Cr(VI) [J]. Powder Technology, 2021, 388: 485 − 495.

[9] WU Y, KONG L H, SHEN R F, et al. Highly dispersed and stable Fe species supported on active carbon for enhanced degradation of rhodamine B through peroxymonosulfate activation: mechanism analysis, response surface modeling and kinetic study [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(3): 107463.

[10] SHAARANI F W, HAMEED B H. Ammonia-modified activated carbon for the adsorption of 2, 4-dichlorophenol [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 169(1/2/3): 180 − 185.

[11] LI T, CHEN Y, WANG X, et al. Modifying organic carbon in Fe_3O_4-loaded schwertmannite to improve heterogeneous Fenton activity through accelerating Fe(II) generation [J]. Applied Catalysis B:Environmental, 2021, 285: 119830.

[12] TRINH V T, NGUYEN T M P, VAN H T, et al. Phosphate adsorption by silver nanoparticles-loaded activated carbon derived from tea residue [J]. Scientific Reports, 2020, 10(2): 3634.

[13] WANG S, WANG J. Synergistic effect of PMS activation by $Fe^0@Fe_3O_4$ anchored on N, S, O co-doped carbon composite for degradation of sulfamethoxazole [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 427: 13.

[14] SHI Z L, LIU F M, YAO S H. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using activated carbon loaded with Fe(III) oxide [J]. New Carbon Materials, 2011, 26(4): 299 − 306.

[15] WAN X, ZHAN Y, LONG Z, et al. Email protected structured magnetic halloysite nanotube nano-hybrid as efficient recyclable adsorbent for methylene blue removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 330: 491 − 504.

[16] BEDIA J, BELVER C, PONCE S, et al. Adsorption of antipyrine by activated carbons from $FeCl_3$-activation of *Tara gum* [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 333: 58 − 65.

[17] GAO Y, YUE Q, GAO B, et al. Comparisons of porous, surface chemistry and adsorption properties of carbon derived from *Enteromorpha prolifera* activated by $H_4P_2O_7$ and KOH [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 232: 582 − 590.

[18] ISLAM M A, SABAR S, BENHOURIA A, et al. Nanoporous activated carbon prepared from karanj (*Pongamia pinnata*) fruit hulls for methylene blue adsorption [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017, 74: 96 − 104.

[19] YANG B, LIU Y, LIANG Q, et al. Evaluation of activated carbon synthesized by one-stage and two-stage copyrolysis from sludge and coconut shell [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 170: 722 − 731.

[20] NOWICKI P, KAZMIERCZAK J, PIETRZAK R. Comparison of physicochemical and sorption properties of activated carbons prepared by physical and chemical ac-

tivation of cherry stones［J］. Powder Technology, 2015, 269: 312 − 319.
［21］FANG R, HUANG H, JI J, et al. Efficient MnO_x supported on coconut shell activated carbon for catalytic oxidation of indoor formaldehyde at room temperature［J］. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 2050 − 2057.
［22］LIN Y, LIAO Y, YU Z, et al. A study on co-pyrolysis of bagasse and sewage sludge using TG-FTIR and Py-GC/MS ［J］. Energy Conversion and Management, 2017, 151: 190 − 198.

Preparation, characterization and adsorption performance of $FeCl_3$-modified activated carbon

LIN Dexin, YI Xuesong
（School of Ecological and Environment Sciencs/Hainan Key Laboratory of Agricultural and Forestry Environmental Process and Ecological Regulation , Haikou, Hainan 570228, China）

Abstract: Activated carbon (AC) was prepared from sludge and betel nut, and then loaded with $FeCl_3$ to prepare $FeCl_3$-activated carbon (FAC). The physical and chemical properties of the prepared activated carbon before and after modification were characterized by scanning electron microscopy, specific surface area, FTIR infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. The results showed that the Fe^{3+} was successfully absorbed onto the surface of the activated carbons. Compared with AC, FAC increased to some extent its porous structure and surface area, and its functional groups changed significantly. FAC had a good adsorption capacity for methylene blue when pH value of the water was between 4 and 10. The adsorption isotherms of the two activated carbons fitted the Langmuir model, and the maximum adsorption capacities of FAC and AC were 341.30 and 133.33 $mg \cdot g^{-1}$, respectively. Moreover, the adsorption kinetic of the two activated carbons conformed to the second-order kinetic model. Thermodynamic calculation showed that AC and FAC are endothermic and spontaneous in adsorption process of dyes (methylene blue) in the water. Thus, FAC can be used as a biosorbent to remove dyes from contaminated wastewater.

Keywords: $FeCl_3$-activated carbon; methylene blue; modification; adsorption

(责任编辑:叶 静)