

# Study on the adsorption performance of pollutants in wastewater treatment enhanced by graphene oxide

Hui Gao

Heilongjiang Institute of Technology, Jixi, Heilongjiang, 158100, China

## Abstract

To evaluate the enhanced adsorption capacity of graphene oxide (GO) for organic dyes and heavy metals in wastewater treatment, this study used methyl orange (MO) as a model pollutant to compare the adsorption characteristics of GO and activated carbon (GAC). The study systematically investigated the influencing mechanisms of concentration, pH, time, and temperature, while combining material characterization analysis to elucidate the adsorption mechanism. The results demonstrate that GO exhibits significantly superior adsorption performance compared to GAC, demonstrating high adsorption capacity and strong affinity for both pollutants. The adsorption process is primarily driven by chemical adsorption, attributed to GO's high specific surface area and abundant functional groups. This research provides new material-based insights for developing efficient wastewater treatment technologies.

## Keywords

graphene oxide; wastewater treatment; adsorption enhancement

# 氧化石墨烯增强废水处理中污染物吸附性能的研究

高慧

黑龙江工业学院, 中国 · 黑龙江 鸡西 158100

## 摘要

为评估氧化石墨烯 (GO) 对废水处理中有机染料和重金属吸附性能的增强作用, 本文以甲基橙 (MO) 为模型污染物, 对比 GO 与活性炭 (GAC) 的吸附特性; 系统考察浓度、pH、时间、温度的影响机制, 结合材料表征分析吸附机理。结论 GO 的吸附性能显著优于活性炭, 对两类污染物均具有高吸附容量和强亲和力; 吸附过程以化学吸附为主, 归因于 GO 的高比表面积及丰富官能团, 研究为开发高效废水处理技术提供了新材料依据。

## 关键词

氧化石墨烯; 废水处理; 吸附增强

## 1 引言

工业废水排放的有机染料和重金属离子对生态环境与人类健康构成严重威胁。传统吸附材料如活性炭常面临吸附容量有限、再生困难等挑战, 氧化石墨烯 (GO) 因其巨大的比表面积、丰富的含氧官能团如羧基、羟基、环氧基展现优异吸附潜力。本研究以 GO 作为吸附增强剂, 系统评价其对模拟废水中典型污染物, 甲基橙 (MO, 有机染料模型) 的吸附性能提升效果, 实验旨在明确 GO 的吸附特性、优化吸附条件, 为 GO 在高效废水处理中的应用提供实验依据。

**【基金项目】** 依托黑龙江省省属本科高校基本科研业务费项目《石墨烯基纳米复合材料的制备及对印染废水的吸附性能研究》。

**【作者简介】** 高慧 (1989-), 女, 满族, 中国河北保定人, 本科, 工程师, 从事地质资源环保研究。

## 2 实验材料与方法

### 2.1 实验材料

吸附剂氧化石墨烯 (GO) 采用改进 Hummers 法由天然石墨粉制备。具体步骤 (1) 冰浴中将 3g 石墨粉缓慢加入 120mL 浓  $H_2SO_4$  (98%) 中, 强力搅拌; (2) 分批加入 15g  $KMnO_4$ , 控制温度  $< 20^\circ C$ ; (3) 移至  $35^\circ C$  水浴搅拌 2h; (4) 缓慢加入 250mL 去离子水, 温度升至  $98^\circ C$ , 保持 15min; (5) 加入 700mL 去离子水稀释; (6) 加入 20mL  $H_2O_2$  (30%) 至溶液变为亮黄色; (7) 多次离心 (10000 rpm, 15min) 洗涤至 pH 中性; (8) 冷冻干燥得棕黄色 GO 粉末。使用前无需改性, 对照吸附剂商用颗粒活性炭 (GAC), 粒径 100-200 目, 使用前  $110^\circ C$  烘至恒重。吸附质甲基橙 (MO) 分析纯, 分子式  $C_{14}H_{14}N_5NaO_3S$ , 分子量 327.33 g/mol,  $\lambda_{max} = 464$  nm。试剂浓硫酸 ( $H_2SO_4$ , 98%)、高锰酸钾 ( $KMnO_4$ )、过氧化氢 ( $H_2O_2$ , 30%)、氢氧化钠 (NaOH)、盐酸 (HCl)、硝酸铅 ( $Pb(NO_3)_2$ )、甲基橙 (MO), 所有试剂均为分析纯, 实

验用水为超纯水（电阻率 > 18.2 MΩ · cm）。

## 2.2 详细实验设计

### 2.2.1 GO 表征

采用 SEM 观察 GO 的片层褶皱结构，FTIR 分析其表面含氧官能团，XRD 确认晶体结构，BET 测定比表面积、孔容和孔径分布。

### 2.2.2 吸附实验批处理法

配置 MO 与 Pb<sup>2+</sup> 储备液，逐级稀释至设定浓度。吸附剂用量为 10mg/100mL，在控制 pH、温度和振荡条件下反应 24h 后离心分离并过滤。MO 浓度采用 UV-Vis 测定，Pb<sup>2+</sup> 浓度采用 ICP-OES 测定，均以标准曲线计算。

### 2.2.3 数据处理

吸附量计算 (q<sub>e</sub>, mg/g):

$$q_e = (C_0 - C_e) * V / m$$

C<sub>0</sub> 初始浓度 (mg/L), C<sub>e</sub> 平衡浓度 (mg/L), V 溶液体积 (L), m 吸附剂质量 (g), 去除率计算 (%) Removal (%) = (C<sub>0</sub> - C<sub>e</sub>) / C<sub>0</sub> \* 100%。吸附动力学模型拟合准一级模型 (PFO):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 * t$$

准二级模型 (PSO):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(k_2 * q_e^2)} + \frac{t}{q_e}$$

q<sub>t</sub> 为 t 时刻吸附量 (mg/g), k<sub>1</sub>(min<sup>-1</sup>) 和 k<sub>2</sub>(g/mg/min) 为速率常数。吸附等温线模型拟合 Langmuir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{(q_m * K_L)} + \frac{C_e}{q_m}$$

假设单层吸附, q<sub>m</sub> 为最大吸附容量 mg/g, K<sub>L</sub> 为亲和常数 L/mg), Freundlich:

$$\ln q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right) * \ln C_e$$

假设多层吸附, K<sub>F</sub> 为吸附容量参数, 1/n 为吸附强度, 吸附热力学参数计算吉布斯自由能变化 (ΔG°), 焓变 (ΔH°) 和熵变 (ΔS°)。

## 3 结果分析与讨论

SEM 显示 GO 呈片层褶皱状, 表面褶皱丰富, 利于形成高比表面积和活性位点; GAC 则为不规则颗粒和孔道结构。FTIR 结果表明 GO 富含羟基、羧基和环氧基等含氧官能团, 为吸附 MO 和 Pb<sup>2+</sup> 的关键活性位点。

### 3.2 吸附性能评估

GO 与 GAC 对 MO 和 Pb<sup>2+</sup> 的最大吸附容量比较如表 1 所示, GO 对 MO 和 Pb<sup>2+</sup> 的 q<sub>m</sub> 分别是 GAC 的 2.28 倍和 3.71 倍, 去除率在高浓度下显著提升, 充分证明了 GO 作为吸附增强剂的有效性。

初始浓度对吸附的影响如图 1 所示, GO 曲线始终位于 GAC 曲线之上, 尤其是中高浓度区间差距显著增大, GO 平台出现更晚, 表明其具有更高的吸附容量上限, 初始浓度

增加提供了更大的传质驱动力来促进吸附, GO 更优异的吸附容量归因于其更大的比表面积和更丰富的官能团。

表 1: GO 与 GAC 对 MO 和 Pb<sup>2+</sup> 的最大吸附容量比较

吸附剂	污染物	Langmuir q <sub>m</sub> (mg/g)	去除率 (%) (C <sub>0</sub> =100mg/L)
GO	MO	195.3	98.5%
GAC	MO	85.7	78.2%
GO	Pb <sup>2+</sup>	178.6	96.8%
GAC	Pb <sup>2+</sup>	48.2	65.4%

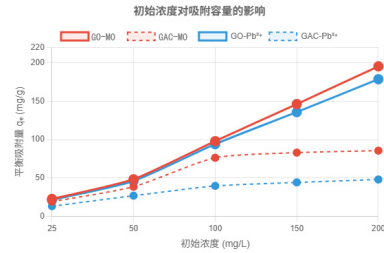


图 1 浓度对吸附的影响

pH 对吸附的影响如图 2 所示, GO 对 MO 的去除率在 pH 3-10 范围内均 > 90%, 在 pH 7-9 时接近 100%。GAC 去除率随 pH 升高略有增加, 之后变化不大, 低 pH 时 H<sup>+</sup> 与 MO<sup>+</sup> 竞争 GO 表面负电荷位点但 GO 丰富的位点仍保持高吸附; 中性至碱性 pH 静电引力增强, GAC 受 pH 影响更大, 表面电荷改变显著影响其吸附。GO 对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附在 pH < 3 时较低, 低 pH 时 H<sup>+</sup> 强烈竞争 GO 表面羧基、羟基的吸附位点; pH 升高, GO 表面去质子化, 与 Pb<sup>2+</sup> 的静电引力和络合作用增强, pH > 6 的下降需结合沉淀效应分析。

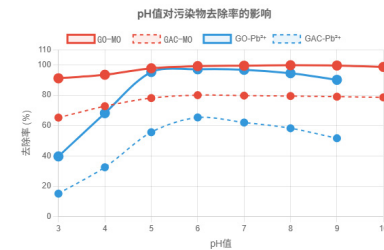


图 2 pH 值对吸附去除率的影响

### 3.3 吸附动力学分析

吸附动力学曲线如图 3 所示, GO 的吸附速率和最终平衡吸附量均显著高于 GAC。

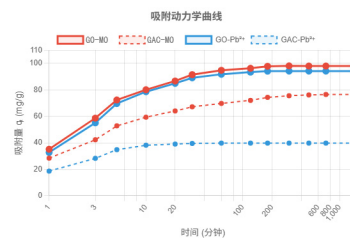


图 3 吸附动力学曲线

动力学模型拟合参数如表 2 所示。

所有体系准二级动力学模型 (PSO) 的拟合度 ( $R^2 > 0.99$ ) 均优于准一级模型 (PFO), 表明吸附过程主要受化学吸附如静电引力、络合控制, 速率常数  $k_2$  值表明 GO 的吸附速率明显快于 GAC。PSO 计算值  $q_{e,cal}$  与实验值  $q_{e,exp}$  高度吻合, 进一步验证模型可靠性, GO 对两种污染物的  $q_{e,exp}$  显著高于 GAC。

表 2 动力学模型拟合参数

吸附剂	污染物	模型	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$k$ ( $k_1/\text{min}^{-1}$ 或 $k_2/\text{g}/\text{mg}/\text{min}$ )	$R^2$	$q_{e,exp}$ (mg/g)
GO	MO	PFO	92.5	0.021	0.973	98
		PSO	98.8	0.00048	0.998	
GAC	MO	PFO	68.3	0.015	0.961	76.5
		PSO	77.2	0.00024	0.996	
GO	$\text{Pb}^{2+}$	PFO	87.2	0.018	0.968	94.2
		PSO	95.1	0.00052	0.999	
GAC	$\text{Pb}^{2+}$	PFO	33.6	0.012	0.951	39.8
		PSO	41	0.00031	0.99	

### 3.4 吸附等温线分析

吸附等温线如图 4 所示, Langmuir 模型能更好地拟合 GO 和 GAC 对 MO 和  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附数据特别是中高浓度区, Freundlich 模型在高浓度区拟合稍差, GO 的等温线位置远

高于 GAC。

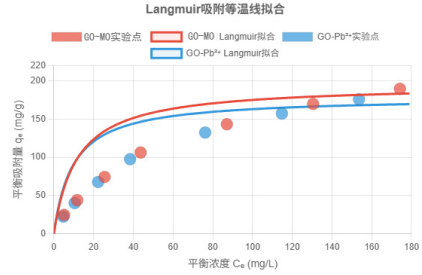


图 4 吸附等温线

等温线模型拟合参数如表 3 所示。

Langmuir 模型 ( $R^2 > 0.989$ ) 较 Freundlich 模型 ( $R^2 < 0.940$ ) 更能准确描述 GO 与 GAC 对 MO 和  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附行为, 表明过程以单层覆盖在均匀表面位点为主。GO 的最大吸附容量显著高于 GAC (MO: 195.3vs85.7mg/g;  $\text{Pb}^{2+}$ : 178.6vs48.2mg/g), 并且  $K_L$  值更大, 说明其对污染物具有更强亲和力, 这与表面丰富的含氧官能团相关。

### 3.5 吸附热力学分析

基于不同温度下 Langmuir 常数  $K_c$  热力学参数如表 4 所示。

表 3 等温线模型拟合参数

吸附剂	污染物	模型	$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	$K_F$ (mg/g) · (L/mg) <sup>{1/n}</sup>	1/n	$R^2$
GO	MO	Langmuir	195.3	0.086	0.995	35.2	0.312	0.932
GAC	MO	Langmuir	85.7	0.052	0.992	18.9	0.285	0.924
GO	$\text{Pb}^{2+}$	Langmuir	178.6	0.104	0.994	32.8	0.298	0.94
GAC	$\text{Pb}^{2+}$	Langmuir	48.2	0.037	0.989	12.5		

表 4 热力学参数

吸附剂	污染物	温度 (K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol/K)
GO	MO	288	-18.2		
		98	-19.8	25.4	152
		308	-21.3		
		318	-22.9		
GO	$\text{Pb}^{2+}$	288	-17.6		
		298	-19.3	28.7	161.5
		308	-20.9		
		318	-22.6		

所有温度下  $\Delta G^\circ$  均为负值 (GO-MO: -18.2~-22.9kJ/mol; GO- $\text{Pb}^{2+}$ : -17.6~-22.6kJ/mol), 表明吸附自发且高温更有利。  $\Delta H^\circ$  为正 (+25.4、+28.7kJ/mol), 显示过程吸热;  $\Delta S^\circ$  为较大正值 (+152.0、+161.5J/mol/K), 说明界面无序度增加并伴随水分子释放。综合表明 GO 吸附 MO 和  $\text{Pb}^{2+}$  为自发、吸热、熵驱动的化学吸附过程。

## 4 结论

本研究系统验证了氧化石墨烯 (GO) 在废水处理中强化污染物吸附性能的核心作用, 以甲基橙 (MO) 为模型污染

物, 实验证实 GO 的吸附容量显著高于传统活性炭, 其中对 MO 和  $\text{Pb}^{2+}$  的饱和吸附量分别提升至 195.3 mg/g 和 178.6 mg/g, 表征分析揭示 GO 的高比表面积 (386.5  $\text{m}^2/\text{g}$ )、丰富含氧官能团 (羧基、羟基) 及扩展层间距 (0.84 nm) 是性能增强的关键结构基础。吸附动力学符合准二级模型 ( $R^2 > 0.998$ ), 证实化学吸附主导作用机制; 等温线服从 Langmuir 模型 ( $R^2 > 0.994$ ), 表明单分子层吸附特征, 热力学参数 ( $\Delta G^\circ < 0$ ,  $\Delta H^\circ > 0$ ,  $\Delta S^\circ > 0$ ) 进一步揭示吸附为自发的吸热熵增过程。GO 在宽泛 pH 范围内 (MO: pH 3-10;  $\text{Pb}^{2+}$ : pH 5-6) 保持 90% 以上去除率, 凸显其环境适应性, 综上, GO 凭借独特的物化特性与高效吸附能力, 为有机染料及重金属废水治理提供了兼具理论基础与应用潜力的解决方案。

### 参考文献

- [1] 吴家炜. 氧化石墨烯改性纳滤膜的制备及性能研究[D]. 浙江工业大学, 2019.
- [2] 邓久华. 氧化石墨烯纳米材料静态和动态吸附去除水体中有机染料/重金属单一和复合污染的研究[D]. 湖南大学, 2017.
- [3] 张光辉. 氧化石墨烯含氧官能团的催化性能和化学修饰[D]. 天津大学, 2015.