

Research on the Treatment of Methylene Blue Wastewater by Modified Bentonite Adsorbent

Binguo Zheng¹, Chunguang Li¹, Jing hua Bai², Weigong Peng¹, Jiehu Cui¹

¹Institute of Resources and Environment, ZhengZhou Institute of Aeronautical Management, ZhengZhou 450015, P.R.China;

²ZHENGZHOU LABOR AGROCHEMICALS CO., LTD., ZhengZhou 450015, P.R.China

Email: zhengbinguo@zzia.edu.cn, N0.2 Daxue Road, Zhengzhou, Henan

Abstract: With sodium dodecyl sulfate modifier, a novel organic modified bentonite adsorbent was synthesized and applied to adsorb methylene blue. The results show that the removal ratio of methylene blue was over 96% under following conditions: the dosage of the adsorbent is 8g/L, the adsorption equilibrium time is 1.5h, the temperature is 25°C, and the pH value is 9.

Keywords: Modified Bentonite; Methylene Blue; Wastewater

改性膨润土吸附处理亚甲基蓝废水的研究

郑宾国¹, 李春光¹, 白经华², 彭伟功¹, 崔节虎¹

¹郑州航空工业管理学院资源与环境技术研究所, 河南郑州, 中国, 450015;

²郑州兰博尔科技有限公司, 河南郑州, 中国, 450004

Email: zhengbinguo@zzia.edu.cn, 河南省郑州市大学路2号

摘要: 以膨润土为原料, 十二烷基硫酸钠 (SDS) 为改性剂, 制备了有机改性膨润土吸附剂, 研究了该吸附剂对亚甲基蓝废水的吸附性能, 结果表明: 在温度为 25°C, pH 为 9 左右, 废水初始浓度为 200mg/L, 吸附剂用量为 8g/L, 吸附时间为 1.5h, 亚甲基蓝的去除率可达 96%以上。

关键词: 改性膨润土; 亚甲基蓝; 废水

1 引言

印染废水是一类较难处理和对环境危害极大的工业废水。我国每年大约排放 $1.16 \times 10^9 \text{ m}^3$ 印染废水^[1]。目前, 有关印染废水脱色及所含有机污染物的去除已受到越来越多研究者的关注, 但印染废水成分复杂, 难以常规处理。现有印染废水处理的方法包括吸附脱色、氧化还原脱色、混凝脱色处理等^[2-4]。此外, 离子交换脱色、超滤膜脱色及生物脱色技术也有报道^[5,6]。

膨润土是一种天然非金属矿物, 主要成分为蒙脱石, 其晶胞由2层Si-O四面体中间夹一层Al-O八面体构成, 四面体和八面体之间共享氧原子形成高度有序的准2维片层, 有很大的比表面积, 具有一定的吸附性能^[7-9]。目前有关有机改性膨润土处理亚甲基蓝废水的报道不多。本研究以十二烷基硫酸钠 (SDS) 作为改性剂, 制备了SDS有机改性膨润土吸附剂, 研究了该吸附剂吸附亚甲基蓝染料的性能及有关影响因素, 结果

表明, 该有机改性膨润土吸附剂处理亚甲基蓝染料废水的效果较好。本文对有机改性膨润土吸附剂处理亚甲基蓝废水的工艺进行了研究并确定了最佳处理工艺条件。

2 实验部分

2.1 主要仪器及试剂

膨润土来自于天津市光复精细化工研究所, 主要成分蒙脱石含量 $\geq 95\%$, 化学成分(wt%) 为: SiO_2 (69.48%)、 Al_2O_3 (14.62%)、 CaO (1.89%)、 MgO (3.09%)、 Fe_2O_3 (1.34%)、 Na_2O (1.65%)、 K_2O (1.38%); 亚甲基蓝 (分析纯), 天津市光复精细化工公司; 十二烷基硫酸钠 (SDS), 天津市光复精细化工公司; 501A 型超级数显恒温水浴; SHA-C 水浴振荡器; 紫外可见分光光度计; PHS-3C 精密 pH 计; DHG-9070A 型电热恒温鼓风干燥箱。

资助信息: 河南省科技攻关重点项目 (092102310258)

2.2 改性膨润土的制备

取 10g 膨润土分散于 500ml 蒸馏水中, 加热至 80℃, 用 0.2mol/L 的 HCl 调其至酸性 (pH 为 1~2), 搅拌一段时间, 加入 2.5 (wt) % 即 0.25g 的十二烷基硫酸钠 (SDS), 搅匀, 然后在 80℃ 恒温水浴中以一定速度搅拌 4h, 冷却, 静置 3h, 倒去上清液, 用蒸馏水多次洗涤至近中性, 过滤, 110℃ 下, 将土烘干, 冷却, 研磨, 过 200 目筛, 制得有机改性膨润土“SDS-Bt”。膨润土经十二烷基硫酸钠 (SDS) 改性后, 其溶胀性、分散性、触变性和层间距都能得到改善, 吸附能力增强。

2.3 对亚甲基蓝的吸附实验

本实验模拟含亚甲基蓝废水质量浓度控制为 200mg/L。

取 50ml 模拟亚甲基蓝废水, 加入一定量的改性膨润土, 调节亚甲基蓝废水 pH 值, 在恒温振荡器上振荡吸附一定时间, 静置, 用紫外可见分光光度法测定上层清液中残留亚甲基蓝的质量浓度 c_e , 计算亚甲基蓝去除率。

$$\text{去除率 } \eta (\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, c_0 、 c_e 为原溶液和吸附后溶液的质量浓度, mg/L。

3 改性膨润土吸附亚甲基蓝的影响因素研究

3.1 吸附剂用量对吸附性能的影响

在 250mL 锥形瓶中, 分别加入 6 份 50ml 的亚甲基蓝溶液, 并投加不同质量的改性膨润土 (0.1, 0.2, 0.3g, 0.4g, 0.5g), 温度为 25℃ 条件下, 将锥形瓶置于恒温振荡器内, 振荡 1.5h, 离心, 测定其上层清液的残余浓度, 考察吸附剂用量对改性膨润土吸附性能的影响。结果如图 1 所示。

图 1 表明, 随着加入 SDS-Bt 量增加, 亚甲基蓝去除率逐渐增大, 当加入量大于 0.4(8g/L) 时, 亚甲基蓝去除率变化不大, 说明在此情况下 SDS-Bt 对 50ml 浓度为 200mg/L 的亚甲基蓝溶液的吸附已经达到了吸附平衡, 亚甲基蓝溶液中亚甲基蓝的初始投入质量为 0.02g, 因此当 SDS-Bt 与亚甲基蓝的质量比为 20:1 时去除效果最好, 即 SDS-Bt 吸附亚甲基蓝溶液的最佳投药量。

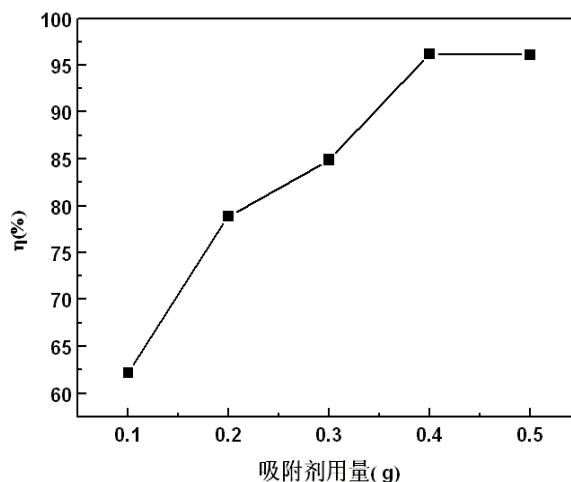


Figure 1. Effect of the adsorbent dosage on the removal ratio of methylene blue

图 1. 吸附剂用量对亚甲基蓝去除率的影响

3.2 pH 对吸附性能的影响

将 50ml 含 200mg/L 的亚甲基蓝废水置于一系列 250mL 锥形瓶中, 用 0.1mol/L HCl 或 0.1mol/L NaOH 溶液调节各溶液 pH 值, 加入 8g/L 的改性膨润土, 25℃ 下振荡 1.5h, 测定溶液中的亚甲基蓝残余量, 计算亚甲基蓝的去除率, 结果如图 2 所示。

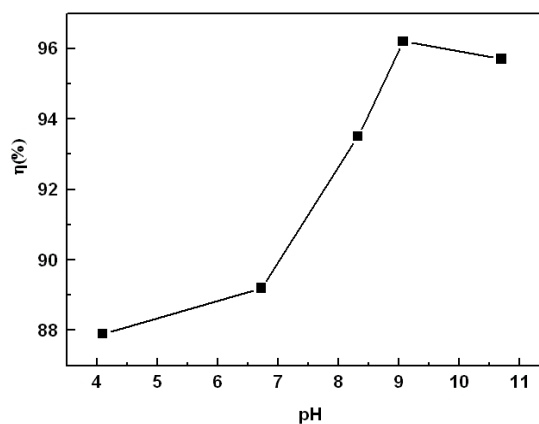


Figure 2. Effect of the pH value on the removal ratio of methylene blue

图 2. 不同 pH 值对亚甲基蓝去除率的影响

图 2 表明, 随着 pH 增加, 亚甲基蓝的去除率逐渐增大, pH 为 9 左右时, 亚甲基蓝去除率达到最大值, 之后去除率又逐渐下降。原因可能是随着溶液 pH 值的增加, 溶液中 OH⁻ 增加, 改性膨润土由于吸附 OH⁻ 使其表面电负性增加, 使改性膨润土对亚甲基蓝阳离子的

吸附能力随溶液pH值增大而增加,但pH增加到一定程度,亚甲基蓝去除率又有下降趋势。

3.3 吸附时间对吸附性能的影响

将 50mL 含 200mg/L 的亚甲基蓝废水置于一系列 250mL 锥形瓶中。在温度为 25℃、pH (9) 的条件下,投加 8g/L 的吸附剂 SDS-Bt,考察吸附时间对亚甲基蓝去除率的影响,结果如图 3 所示。

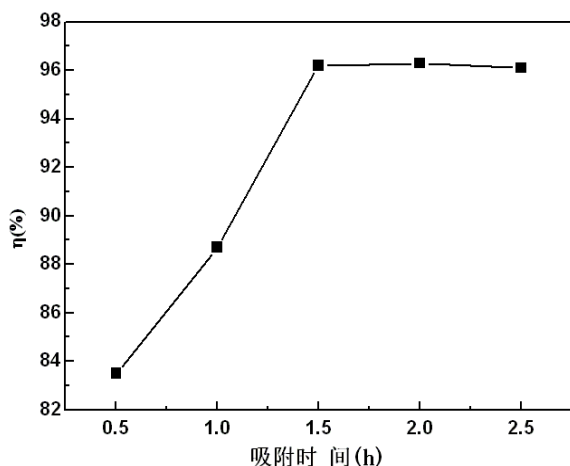


Figure 3. Effect of adsorption time on the removal ratio of methylene blue

图3. 吸附时间对亚甲基蓝去除率的影响

图3表明,随吸附振荡时间的增加,亚甲基蓝去除率逐渐增大,说明吸附量随着时间的延长而增大,当吸附时间达到1.5h时,亚甲基蓝的去除率随时间的变化趋于平缓,再延长吸附时间亚甲基蓝的去除率增加不明显。

3.4 吸附温度对吸附性能的影响

将 50mL 含 200mg/L 的亚甲基蓝废水置于一系列 250mL 锥形瓶中。在 pH 为 9 的条件下,投加 8g/L 的吸附剂 SDS-Bt,吸附振荡 1.5h,考察吸附温度对亚甲基蓝去除率的影响,结果如图 4 所示。

图4表明,最佳的吸附温度是25℃,低于此温度时,不利于吸附;超过了此温度,亚甲基蓝去除率又会下降。

3.5 加药方式对吸附性能的影响

在亚甲基蓝废水质量浓度为 200mg/L, pH 为 9, 吸附时间为 1.5h, 吸附温度为 25℃的条件下,对 8g/L 的吸附剂用量采用四种不同的加药方式,第一种是—

次性加入 8g/L 吸附剂,第二种是 8g/L 吸附剂按(4+4)g/L 分 2 次加入吸附剂,第三种是 8g/L 吸附剂按(3+3+2)g/L 分三次加入,第四种是 8g/L 吸附剂按(2+2+2+2)g/L 分 4 次加入。考察不同加药方式对吸附性能的影响,结果如图 5 所示。

图5表明,加药次数越多,亚甲基蓝去除率越高,吸附效果越好。从吸附的动力学因素考虑,其原因是在吸附平衡的溶液中投加吸附剂,吸附平衡会向正方向移动,增大了吸附量。

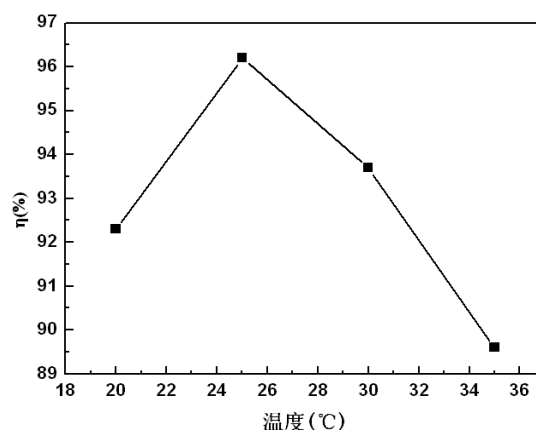


Figure 4. Effect of adsorbent temperature on the removal ratio of methylene blue

图4. 吸附温度对亚甲基蓝去除率的影响

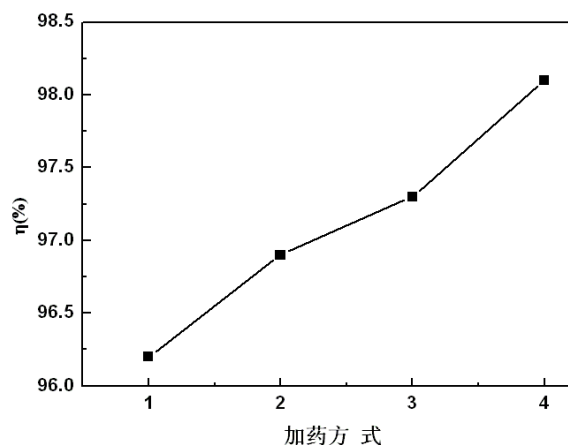


Figure 5. Effect of the add absorbent way on the removal ratio of methylene blue

图5. 加药方式对亚甲基蓝去除率的影响

4 结论

(1)十二烷基硫酸钠 (SDS) 为改性剂能增加膨润土的层间距,增大其比表面积,增强其吸附性能。

(2)SDS 改性膨润土处理亚甲基蓝废水的适宜条件为: pH 为 9 左右, 温度为 25℃, 投加量为 8g/L, 吸附时间为 1.5h, 亚甲基蓝废水的最大去除率可达 96% 以上。

(3)不同的加药方式对亚甲基蓝去除率有影响, 加药次数越多, 亚甲基蓝的去除率越高。

致谢

感谢河南省科技厅的资助, 谢谢姜灵彦、刘军坛等同事在实验中提供的帮助。

References (参考文献)

- [1] SHI Jianwen, CHEN Shaohua, WANG Shumei, XU Guihua, Progress of Modification and Application of Coal Fly Ash in Water Treatment[J], *Chemical industry and engineering progress*, 2008, 27(3), P326-334(ch).
石建稳, 陈少华, 王淑梅, 徐贵华, 粉煤灰改性及其在水处理中的应用进展[J], *化工进展*, 2008, 27(3), P326-334.
- [2] LI Fengting, LU Xuefei, ZHANG Bingru, Methods of Color Removal of Dyestuff Effluent Water[J], *Technology of water treatment*, 2003, 29(1), P12-14(ch).
李凤亭, 陆雪非, 张冰如, 印染废水脱色方法[J], *水处理技术*, 2003, 29(1), P12-14.
- [3] Papandreou A., Stournaras C.J., Panias D., Copper and Cadmium Adsorption on Pellets made from Fired Coal Fly ash[J], *Journal of Hazard Mater*, 2007, 148(3), P538-547.
- [4] Wang Xuesong, Qin Yong, Equilibrium sorption isotherms for Cu^{2+} on rice bran[J], *Process Biochemistry*, 2005, 40, P677-680.
- [5] YU Min, CUI Jinfa, Treatment of Wastewater Containing Disperse Dyes with Ultrafiltration Membrane[J], *Industrial water & wastewater*, 2003, 34(5), P36-38(ch).
于敏, 崔进发, 超滤膜处理分散染料废水[J], *工业用水与废水*, 2003, 34(5), P36-38.
- [6] CHEN Qunyan, ZHONG Weiguo, Application of Adsorption Biodegradation Process for Printing and Dyeing Wastewater Treatment[J], *Technology of water treatment*, 2003, 29(4), P236-238(ch).
陈群燕, 钟卫国, AB 生化法在印染废水处理中的应用[J], *水处理技术*, 2003, 29(4), P236-238.
- [7] WANG Yi, ZHANG Ting, FENG Huixia1, QUE Jianhui, Study on Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution by Anion Surfactant Modified Bentonites[J], *Non-Metallic Mines*, 2008, 31(2), P57-62(ch).
王毅, 张婷, 冯辉霞, 邱建辉, 阴离子改性膨润土对水中亚甲基蓝吸附性能研究[J], *非金属矿*, 2008, 31(2), P57-62.
- [8] NIE Jinxu, XIAO Xianming, LIU Lifan, Experimental Study of the Modified Bentonite Coagulant for the Treatment of Phenol-based Wastewater[J], *Industrial Water Treatment*, 2006, 26(1), P30-33(ch).
聂锦旭, 肖贤明, 刘立凡, 改性膨润土絮凝剂处理含酚废水的试验研究[J], *工业水处理*, 2006, 26(1), P30-33.
- [9] Abollino O., Aceto M., Malandrino M., Sarzanini C., Mentasti E., Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and Organic Substances[J], *Water Research*, 2003, 37, P1619-1627.