

Experiment Study of Organically Modified Bentonite on the Adsorption of Methylene Blue Wastewater

Yuhuan Sun, Qing Li, Zhihai Yang

Qingdao University of science and Technology, Qingdao, China

Email: yhsun@qust.edu.cn, wslqing001@163.com, zhhyang753@sohu.com

Abstract: As the extensive application of clay minerals used in dye wastewater adsorption, a modified bentonites was synthesized from bentonite by exchanging with an anion surfactant (sodium dodecyl sulfonate, SDS), and the adsorption of modified bentonite on the methylene blue wastewater was studied. The influences of the pH value, temperature, time and dosage on the discoloring rate of methylene blue from wastewater was researched. The results showed that the discoloring rate of methylene blue was enhanced after modification, and organically modified bentonite on the adsorption of methylene blue was in accorded with the isothermal adsorption equations of Langmuir, and the adsorption capacity was 142.85mg/g. The discoloring ratio of methylene blue by modified bentonite can reach on 99.96% under following conditions: pH value was 4, the adsorption time was 30min, dosage of modified bentonite was 0.2g, and temperature was 20~40°C.

Keywords: Bentonite; modified; adsorption; dye wastewater

有机改性膨润土对水中亚甲基蓝去除效果的试验研究

孙玉焕, 李青, 杨志海

青岛科技大学, 青岛, 中国, 266042

Email: yhsun@qust.edu.cn, wslqing001@163.com, zhhyang753@sohu.com

摘要: 针对粘土矿物对染料废水吸附的广泛应用, 本实验主要研究阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠(SDS)改性膨润土对亚甲基蓝模拟染料废水的处理效果。试验主要考察了 pH 值, 温度, 时间和投加量这四个因素对有机改性膨润土处理亚甲基蓝的影响。研究表明: 与未改性膨润土相比, 改性后膨润土对水中亚甲基蓝的去除率得到了提高, 且有机改性膨润土对亚甲基蓝的吸附符合 Langmuir 方程, 其饱和吸附量为 142.85mg/g。当 pH 值为 4, 吸附时间为 30min, 投加量 0.2g, 温度控制在 20~40°C 处理效果最好, 对亚甲基蓝脱色率为 99.96%。

关键词: 膨润土; 改性; 吸附; 染料废水

1 引言

我国是纺织印染业的第一大国, 而纺织印染业又是工业废水排放大户, 据不完全统计, 我国印染废水排放量约为每天 300 万~400 万吨。对于印染废水的处理, 主要以生物法处理为主, 但是随着化纤织物的发展和印染后整理技术的进步, 使一些难生化降解有机物大量进入印染废水, 给处理增加了难度。原有的生物法 COD 处理率由原来 70% 下降到 50%, 并且在脱色方面一直不能令人满意^[1]。因此开发新的处理技术和工艺成为关键。

近年来, 吸附法已经成为处理染料废水一种简单

可行的方法。其中最常用的是活性炭, 但活性炭的高成本使其不能大规模生产利用, 寻找廉价经济的吸附剂来代替活性炭已成为各国研究的热点^[2]。膨润土分布广泛, 其基本结构是两层硅氧 (Si-O) 四面体夹一层铝氧 (Al-O) 八面体, 具有良好的吸附性, 阳离子交换能力和体积膨胀性^[3-4], 可以作为一种优良的吸附剂, 膨润土具有亲水憎油性的特点, 与聚合物的相容性较差, 有必要对其进行改性后再利用^[5]。本文主要研究经十二烷基磺酸钠改性后膨润土对亚甲基蓝模拟印染废水的处理效果及各因素对吸附效果的影响, 为膨润土在印染废水中的应用提供科学数据。

2 材料与方法

2.1 供试材料

实验所用膨润土由上海市四赫化工有限公司提。
亚甲基蓝废水浓度为 200mg/L。

2.2 试验方法

2.2.1 有机改性膨润土的制备

称取一定量的天然膨润土于 1000mL 大烧杯中，置于 80℃ 水浴中加热，用 HCl 调节 pH 到 1~2，加入一定量的十二烷基硫酸钠，搅拌 4h，静置分层，倾去上清液，用蒸馏水洗至 pH 到中性，然后用 50% 无水乙醇洗涤一次，离心分离，将改性的膨润土在 90℃ 鼓风干燥箱干燥后，研磨，过 160 目筛，储存备用^[6]。

2.2.2 膨润土对亚甲基蓝的吸附试验

(1) pH 对脱色率的影响试验 调节亚甲基蓝溶液 pH 为 4，量取 50mL 于 100mL 锥形瓶中，分别称取改性膨润土 0.05g、0.10g、0.20g、0.30g、0.40g、0.50g、0.60g 加入到溶液中（重复 3 次），在温度为 25℃ 的水浴振荡器中震荡 30min，在 4000r/min 下离心 5min，取上清液，测其吸光度。调节 pH 为 5~9 重复试验。

(2) 温度对脱色率的影响试验 量取 50mL 亚甲基蓝溶液于 100mL 锥形瓶中，分别称取改性膨润土 0.05g、0.10g、0.20g、0.30g、0.40g、0.50g、0.60g 加入到上述各溶液中（重复 3 次），在温度为 25℃ 的水浴振荡器中震荡 30min，在 4000r/min 下离心 5min，取上清液，测其吸光度。改变震荡温度分别为 15℃、20℃、35℃、40℃ 重复试验。

(3) 吸附时间对脱色率的影响试验 量取 50mL 亚甲基蓝溶液于 100mL 锥形瓶中，分别称取改性膨润土 0.05g、0.10g、0.20g、0.30g、0.40g、0.50g、0.60g 加入到上述各溶液中（重复 3 次），在温度为 25℃ 的水浴振荡器中震荡 5min。在 4000r/min 下离心 5min，取上清液，测其吸光度。改变震荡时间分别为 10min、20min、30min、40min、60min、90min 重复实验。

2.2.3 分析方法

采用分光光度法测定亚甲基蓝溶液的吸光度来确定亚甲基蓝浓度，分别配制不同浓度的亚甲基蓝溶液，用分光光度计在 665nm 处，以蒸馏水为空白测定各溶液的吸光度，进行线性回归得到标准曲线方程。经改性膨润土处理过的亚甲基蓝模拟废

水，测其吸光度，通过标准曲线计算亚甲基蓝浓度 C，按公式 1 和 2 计算脱色率和吸附容量。

$$\text{脱色率}(\%) = (C_0 - C) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{吸附容量}(\text{mg/g}) = (C_0 - C) \times V / m \quad (2)$$

C_0 —吸附前亚甲基蓝浓度(mg/L)

C —吸附后亚甲基蓝浓度(mg/L)

V —吸附溶液体积(L)

m —吸附剂质量(g)

3 结果与分析

3.1 pH 值对亚甲基蓝脱色率的影响

图 1 结果表明，当投加量 < 0.1g 时，吸附效果受 pH 影响较大。随着 pH 的增大，亚甲基蓝脱色率先增大后减小。因为在酸性环境时，pH 越小，H⁺ 浓度越大，膨润土对阳离子染料和 H⁺ 发生竞争吸附，所以去除率下降。当 pH > 7 时，pH 越大，OH⁻ 浓度越大，与阳离子反应，影响去除率，所以 pH 增大，处理效果下降。当投加量 > 0.1g 时，亚甲基蓝脱色率受 pH 影响很小。投加量较大时，有足够的膨润土对亚甲基蓝进行吸附，所以受 pH 影响不大，因此也会出现图中膨润土投加量越小，受 pH 影响越大的现象。当 pH 值一定时，处理效果随投加量增大先变大，后当达到一定值时不再变化，考虑经济因素，最佳投加量为 0.20g。

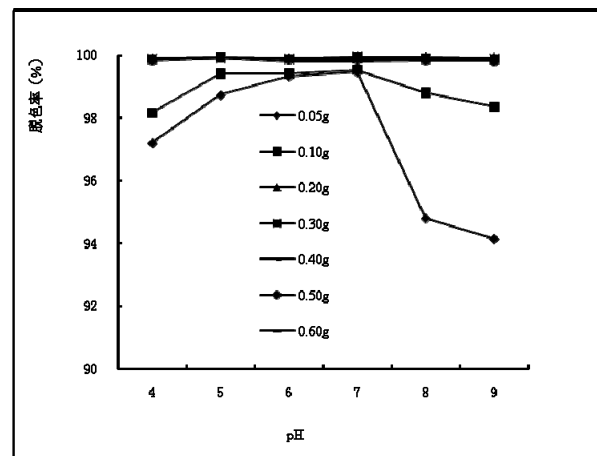


Figure 1. Influence of pH on discoloring rate

图 1. 脱色率随 pH 值的变化曲线

3.2 温度对亚甲基蓝脱色率的影响

从图 2 可以看出，随着温度增加，对亚甲基蓝的脱色率增大，温度升高，改性膨润土的离子活性增强，

其吸附量会有所增强,因此对亚甲基蓝脱色率也增强,考虑到实际印染废水出水水温一般较高,通常为30~40℃,有时可达50℃^[1],因此适合于实际废水处理中应用。

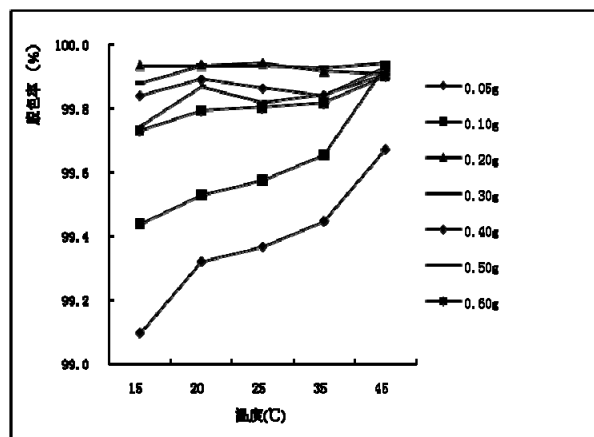


Figure 2. Influence of temperature on discoloring rate

图 2. 温度对脱色率的影响曲线

3.3 时间对亚甲基蓝脱色率的影响

从图 3 可以看出,对亚甲基蓝的脱色率随着时间的增长而增大,当时间到 30min 中后,脱色率达到最大值,随时间的变化不再变化,吸附达到平衡,本实验的最佳吸附时间为 30min。当时间一定时,投加量 < 0.2g 时,随投加量增大脱色率变化很大,当投加量 > 0.2g 时,脱色率随投加量增加不再变化,因此最佳投加量为 0.2g。

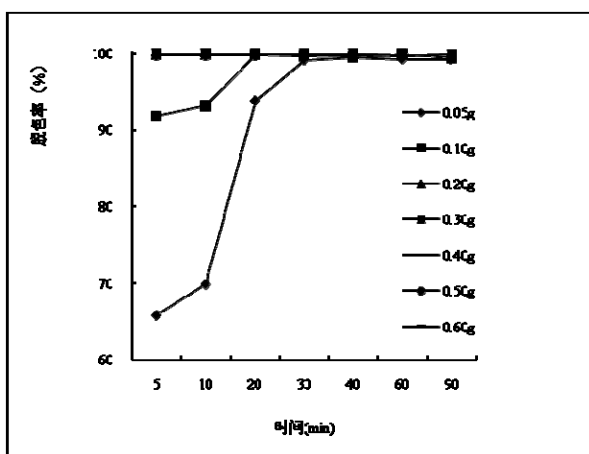


Figure 3. Influence of oscillation time on discoloring rate

图 3. 振动时间对脱色率的影响曲线

3.4 有机改性膨润土的吸附等温线

改性膨润土对亚甲基蓝的吸附能力分别用 Freundlich 方程和 Langmuir 方程进行拟合。

$$\text{Freundlich 方程: } \ln q_e = \ln K_f + 1/n \times \ln C_e \quad (3)$$

式中: K_f —与吸附剂吸附能力相关的 Freundlich 常数
 $1/n$ —与吸附强度相关的 Freundlich 常数

$$\text{Langmuir 方程: } 1/q_e = 1/Q_m + 1/bQ_m C_e \quad (4)$$

式中: Q_m —吸附剂最大吸附量
 b —和吸附能量相关的 Langmuir 常数
 q_e —吸附量(mg/g)
 C_e —平衡浓度(mg/L)

Table 1. Freundlich equation and Langmuir equation of adsorption of Methylene blue

表 1. 改性膨润土吸附亚甲基蓝的 Freundlich 方程和 Langmuir 方程拟合

方程	回归方程	相关系数	Kf (Qm)	1/n(b)
Freundlich 方程	$\ln q_e = 0.0742 \ln C_e + 4.6076$	0.9558	100.54	0.0742
Langmuir 方程	$1/q_e = 0.0033 * 1/C_e + 0.0070$	0.9995	142.85	2.12

从表 1 可以看出, Freundlich 方程的相关系数 0.9558, Langmuir 方程的相关系数 0.9995, 因此膨润土对亚甲基蓝的吸附更符合 Langmuir 吸附方程。通过 Langmuir 吸附方程计算出改性膨润土对于亚甲基蓝的吸附饱和量是 142.85mg/g。

3.5 不同改性膨润土对亚甲基蓝的脱色率

从图 4 可以看出,经有机改性和酸改性后的膨润土对亚甲基蓝的脱色率都得到了不同程度的提高。膨润土有机改性后,改性剂的插入会增加膨润土的表面亲油疏水性,使它与有机物的相容性增强,对亚甲基蓝吸附性增强^[7]。经酸改性后,表面积相应增大,同时,由于 H^+ 对八面体或四面体多价离子的取代,造成了电性更负。因此,经酸化处理的膨润土具有较强的吸附性和化学活性^[8]。

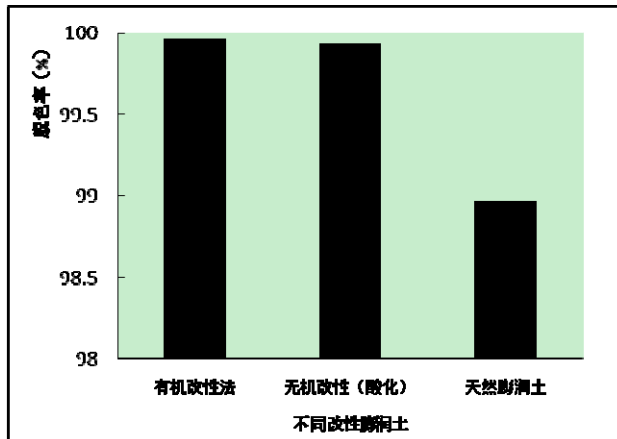


Figure 4. Decoloring efficiency of Methylene blue by different Bentonite

图 4. 不同改性膨润土对亚甲基蓝的脱色率

4 结论

文章主要研究了十二烷基硫酸钠改性膨润土对亚甲基蓝燃料废水的处理,结果表明:投加量 $<0.2\text{g}/50\text{mL}$ 时,脱色率受反应时间、温度和 pH 值变化比较明显,当投加量 $>0.2\text{g}/50\text{mL}$ 时,脱色率变化不大,并且在 $0.2\text{g}/50\text{mL}$ 基本能达到最佳处理效果,选最佳投加量为 0.2g ,最佳时间为 30min ,最佳 pH 为 7 ;有机改性硅藻土对亚甲基蓝的吸附能够更好的符合 Langmuir 吸附等温线, $R^2=0.9995$, 其饱和吸附量为 $142.85\text{mg}/\text{g}$;改性后膨润土对亚甲基蓝的脱色率都得到了不同程度的提高,其中酸改性脱色率为 99.93% ,

有机改性硅藻土为 99.96% 。

References (参考文献)

- [1] ZHANG Linsheng. The treatment technique and typical engineering of dye wastewater[M]. Chemical Industry Press, 2005, P37-43 (Ch).
张林生. 印染废水处理技术及典型工程[M]. 化学工业出版社, 2005, P37-43.
- [2] Majeda A, Khraisheh M. Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite[J], *Chemical Engineering Journal*, 2004, 99(1), P177-184.
- [3] Shao Hong, Shao Shuang, Wang Haibing. Study of modified Bentonite used in Acid Red treatment[J], *Technology Review*, 2009, 27(16), P89-90 (Ch).
邵红, 邵爽, 王海冰. 改性膨润土处理酸性大红燃料废水实验研究[J]. 科技导报, 2009, 27 (16), P89-90.
- [4] Ayari F, Srasra E, Trabelsi M. Retention of Lead from an Aqueous Solution by Use of Bentonite as Adsorbent for Reducing Leaching from Industrial Effluents[J]. *Desalination*, 2007, 206. P270 - 278.
- [5] Xiang Ying, Liu Quanxiao, Zhang Yong. The modified method and application of Bentonite[J], *Beijing Institute of Graphic*, 2007, 15(4), P12-13 (Ch).
向莹, 刘全校, 张勇. 蒙脱土的改性方法和应用[J]. 北京印刷学院学报, 2007, 15 (4), 12-13.
- [6] Wyville P. Clay mineral chemistry[M], Beijing Geological Publishing House, 1983, P92-107 (Ch).
威维尔, 普拉德. 粘土矿物化学[M]. 北京地质出版社, 1983, P92-107.
- [7] Zhang yongmin, Ren jianmin, Liu gaoyuan. Preparation and Characterization of modified bentonite[J], *Chongqing Technology and Business University*, 2009, 26(3), P287-288 (Ch).
张永民, 任建敏, 刘高源. 改性膨润土的制备与表征[J]. 重庆工商大学学报, 2009, 26 (3), P287-288.
- [8] Gonzalez P E, Villafranca S M, Gallego C A. Removal of Atrazine from Aqueous Solution by Natural and Activated Bentonite[J]. *J Environ Qua*, 1997, 26(5), P1288-1291.