

The Adsorption Studies of Methylene Blue onto Montmorillonite

Suyan Tian*, Xiaohua Wang, Jinqian Gao, Dewen Wu

Safety Science & Technology Centre of Qinghai Province, Xining
Email: *Tianyan198289@163.com, xnwxh@163.com, LzgaoLz @163.com, 467092264@qq.com

Received: Jul. 1st, 2013; revised: Aug. 3rd, 2013; accepted: Aug. 12th, 2013

Copyright © 2013 Suyan Tian. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: Montmorillonite was tested as an adsorbent for methylene blue (MB) removal from aqueous solution. The effect of various experimental parameters was investigated using a batch of adsorption techniques. In this manner, pH, amount of adsorbent, MB initial concentration, temperature which may affect MB adsorption on Montmorillonite were thoroughly examined. The absorption isotherm, adsorption kinetics were also researched. Results showed that a pH value of 5.0 was favorable for the adsorption of MB. Amount of MB adsorbed at equilibrium time (q_e) decreased as the amount of adsorbent increased. The q_e of the adsorbents increased gradually with the increment of MB initial concentration, but decreased gradually with adsorption temperature increasing. The isothermal data could be well described by Langmuir equation. The dynamical data fitted well with the pseudo-second-order kinetic model. The results laid the theoretical foundation for application of Montmorillonite which could be used as adsorbent in wastewater treatment.

Keywords: Montmorillonite; Methylene Blue; Adsorption; Dye Wastewater

蒙脱土对亚甲基蓝模拟染料废水吸附过程研究

田素燕*, 王小华, 高金泉, 吴德文

青海省安全生产科学技术中心, 西宁
Email: *Tianyan198289@163.com, xnwxh@163.com, LzgaoLz @163.com, 467092264@qq.com

收稿日期: 2013年7月1日; 修回日期: 2013年8月3日; 录用日期: 2013年8月12日

摘要: 基于研究蒙脱土对亚甲基蓝模拟废水的吸附过程, 考察了 pH 值、吸附剂用量、亚甲基蓝初始浓度、吸附温度等因素对吸附过程的影响以及蒙脱土对亚甲基蓝的吸附模型、吸附动力学规律。实验结果表明, 亚甲基蓝溶液的 pH 值为 5.0 时, 蒙脱土对亚甲基蓝达到最大吸附; 随着吸附剂用量的逐渐增加, 蒙脱土对亚甲基蓝的平衡吸附量逐渐减小; 蒙脱土对亚甲基蓝的平衡吸附量随着亚甲基蓝初始浓度的增加而增加, 但随着吸附温度的增加而减小。Langmuir 等温吸附模型、准二级动力学模型可以很好的描述蒙脱土对亚甲基蓝的吸附过程。实验结果可为蒙脱土应用于染料废水处理领域提供理论数据。

关键词: 蒙脱土; 亚甲基蓝; 吸附; 染料废水

1. 引言

目前我国每年生产和使用的各类染料高达数十万吨, 随着社会的发展和技术的进步, 越来越多的染料作为化工原料被广泛应用于纺织、造纸等行业, 随

*通讯作者。

之产生了大量的染料废水。大量染料废水的排放, 不仅造成了资源的浪费, 而且给环境造成巨大的危害^[1-3]。染料废水对环境造成的严重污染, 具有以下特点^[4]: 1) 染料在水中的溶解度高, 一旦排入水体中便很难再加以分离; 2) 色度高, 即使其浓度仅为 1 ppm,

也可以被肉眼观察到,而且影响到水体环境中的光合作用;3)高毒性,例如目前被广泛应用的偶氮类染料,该类染料废水一旦污染水体环境后,水源就不可在作为人类和家畜的饮用水;4)难降解,在日常条件下如日照、加热、氧化等都很分解。因此染料废水的高效净化处理对于保护环境具有重要的意义。

目前染料废水净化处理的方法主要有吸附法、混凝法、催化氧化法、电化学法、生化法等^[5-9]。吸附法是处理染料废水的一种成熟的方法,该方法的发展趋势为寻求新型材料作为吸附剂,以达到高效净化处理染料废水的效果。最近已有很多关于新型吸附材料的研究报道^[10-14],如碳纳米管、二氧化钛、一些工农业废弃物(玉米秸秆、甘蔗渣、粉煤灰)等,这类材料有的具有吸附、降解染料的能力,有的价格低廉、绿色环保,具有很好的发展潜力。蒙脱土是一种蒙脱石类的粘土材料^[15],是由两层硅氧四面体中间夹着一层镁氧三八面体构成的片层状材料。蒙脱土具有比表面积大、吸附性能良好、价格低廉等优点,在对染料废水吸附净化领域表现出良好的发展前景。

本文在前期研究的基础上^[16],采用亚甲基蓝模拟染料废水,研究了蒙脱土对模拟的染料废水的吸附净化过程,其研究结果可为染料废水净化处理提供理论数据和技术支持,对于改善染料废水造成的环境污染具有重要的现实意义。

2. 实验过程

2.1. 实验材料及仪器

实验材料:蒙脱土,染料为市售亚甲基蓝,化学试剂盐酸和氢氧化钠为分析纯。

实验主要仪器:普析通用 T-6 型紫外可见分光光度计, K13 型高速离心机,调速多用振荡器。

2.2. 实验方法

蒙脱土对亚甲基蓝的吸附量(q_e)可以通过公式(1)进行计算。

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{w} \quad (1)$$

该公式中, C_0 和 C_e 分别为吸附前和吸附后亚甲基蓝溶液的浓度(mg/L), V 是亚甲基蓝溶液的体积(L), w 是蒙脱土的用量(g)。

采用紫外可见分光光度计(普析通用 T-6)在 665 nm 处测定溶液的吸光度。根据亚甲基蓝溶液浓度与吸光度的关系,得出吸附后溶液中亚甲基蓝的浓度。

2.2.1. pH 值对吸附过程影响实验

于初始浓度为 180 mg/L 的亚甲基蓝溶液中,用氢氧化钠溶液和盐酸溶液分别调节溶液的 pH 值为 2-13,吸附剂的加入量为 0.5 g/L,测量加入吸附剂前后溶液中亚甲基蓝的浓度。

2.2.2. 亚甲基蓝溶液初始浓度和温度对吸附过程的影响实验

于初始浓度为 150 mg/L、165 mg/L、180 mg/L、195 mg/L 和 210 mg/L 的亚甲基蓝溶液中,分别加入 0.5 g/L 的蒙脱土吸附剂,在温度为 293 K、303 K、313 K 和 323 K 的条件下进行吸附,吸附平衡后,测量不同浓度和温度条件下亚甲基蓝的浓度,计算其平衡吸附量。

2.2.3. 吸附剂用量对吸附过程的影响实验

于初始浓度为 180 mg/L 的亚甲基蓝溶液中,按照 0.5 g/L、1.0 g/L、1.5 g/L、2.0 g/L 和 2.5 g/L 等不同吸附剂用量准确称取相应的蒙脱土吸附剂加入亚甲基蓝溶液中,吸附平衡后,测量亚甲基蓝溶液的浓度,计算其平衡吸附量。

2.2.4. 等温吸附模型实验

于初始浓度为 150 mg/L、165 mg/L、180 mg/L、195 mg/L 和 210 mg/L 的亚甲基蓝溶液中,分别加入 0.1 g 的蒙脱土吸附剂,在温度为 293 K 的条件下进行吸附,吸附平衡后,测量不同浓度条件下亚甲基蓝的浓度,计算其平衡吸附量。改变温度条件,在 303 K、313 K 和 323 K 进行上述操作。

2.2.5. 吸附动力学实验

准确称取 0.1 g 蒙脱土加入到初始浓度为 180 mg/L 的亚甲基蓝溶液中,吸附反应开始后,每隔 20 min 中测量一次,计算亚甲基蓝溶液的瞬时浓度,并计算相应的瞬时吸附量。

3. 结果与讨论

3.1. pH 值对吸附过程的影响

亚甲基蓝溶液的浓度以及吸附剂对亚甲基蓝的

吸附效果受溶液 pH 值的影响,如图 1 所示。当溶液 pH 值小于 4 或大于 7 时,溶液中部分亚甲基蓝被分解,因此其浓度呈现下降的趋势。添加吸附剂后,吸附剂对亚甲基蓝的吸附量受 pH 值的影响,随着 pH 值的逐渐增大,吸附后亚甲基蓝溶液的浓度呈现先减小后增大的趋势,当 pH 值为 5 时,吸附剂对亚甲基蓝的吸附效果最好。因此通过上述实验分析,本项目采用蒙脱土作为吸附剂吸附亚甲基蓝时,溶液的最佳 pH 值为 5。

3.2. 亚甲基蓝溶液初始浓度和温度对吸附过程的影响

蒙脱土对亚甲基蓝溶液吸附过程中,温度和亚甲基蓝溶液的初始浓度对其平衡吸附量产生影响如图 2 所示。

蒙脱土对亚甲基蓝的平衡吸附量随着亚甲基溶液初始浓度的增加而增大,但却随着吸附过程中温度的升高而呈现下降的趋势。当亚甲基蓝溶液的浓度比较低时,加入蒙脱土后,体系中蒙脱土的吸附活性点远远高于溶液中的亚甲基蓝的量,因此达到吸附平衡后,平衡吸附量比较小;随着亚甲基蓝溶液的初始浓度逐渐增加,溶液中亚甲基蓝的量远远超过体系中蒙脱土的吸附活性点的量,达到吸附平衡后,平衡吸附量就呈现出增大的趋势。

吸附过程中温度逐渐升高,蒙脱土对亚甲基蓝的平衡吸附量逐渐减小,结果表明,蒙脱土对亚甲基蓝的吸附过程为放热反应。

3.3. 吸附剂用量对吸附过程的影响

吸附剂的用量对整个体系达到吸附平衡后的平衡吸附量产生影响如图 3 所示。随着吸附剂用量的逐

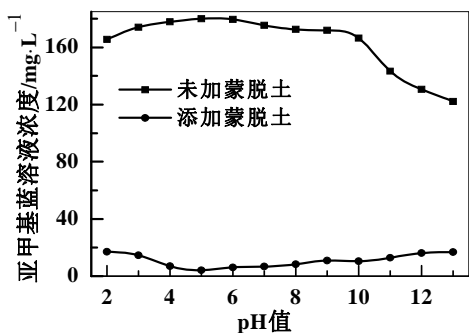


Figure 1. Effect of pH on adsorption of MB onto Montmorillonite
图 1. 溶液 pH 值对亚甲基蓝吸附效果的影响

渐增加,达到吸附平衡后,蒙脱土对亚甲基蓝的平衡吸附量呈现逐渐减小的趋势。吸附剂的用量逐渐增大,体系中蒙脱土容易发生团聚,导致蒙脱土单位质量吸附活性点的数量减少,最终影响其对亚甲基蓝的吸附性能。当吸附体系温度为 293 K、亚甲基蓝溶液初始浓度为 180 mg/L 时,蒙脱土对亚甲基蓝的平衡吸附量可达 338 mg/g。因此通过实验研究,本研究选取蒙脱土吸附剂的用量为 0.5 g/L。

3.4. 等温吸附模型

本文采用 Langmuir 等温吸附模型和 Freundlich 等温吸附模型对蒙脱石吸附亚甲基蓝的过程进行研究。

Langmuir 等温吸附模型的直线公式为:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ_0} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (2)$$

其中 C_e 为吸附质的平衡浓度(mg/L), q_e 是吸附质的吸附量(mg/g), Q_0 和 b 是跟吸附能力及吸附能相关的常数。

Langmuir 等温吸附曲线的一个必要的特征可以

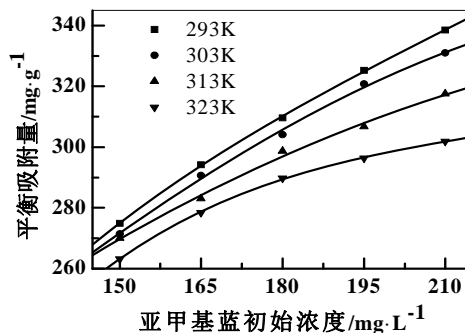


Figure 2. Amount adsorbed at equilibrium time (q_e) on Montmorillonite at 293, 303, 313, 323 K at different MB concentration
图 2. 亚甲基蓝溶液初始浓度和温度对吸附过程的影响

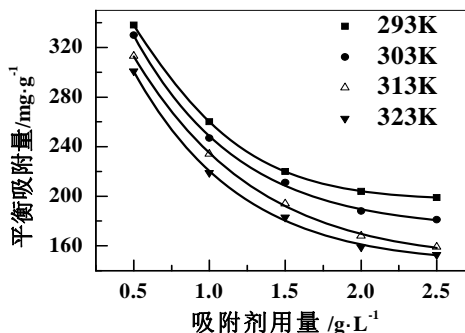


Figure 3. Amount of MB adsorbed at equilibrium time (q_e) at different Montmorillonite
图 3. 吸附剂用量对吸附过程的影响

用作平衡参数的无量纲因子 R_L 来表示:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (3)$$

其中 b 为与吸附活化能有关的常数(L/mg), C_0 为亚甲基蓝溶液的最大初始浓度(mg/L)。 R_L 的大小可以作为 Langmuir 等温吸附曲线的判断依据, 当 $R_L > 1$, 说明 Langmuir 等温吸附曲线不能很好的描述吸附过程; 当 $R_L = 1$, 说明 Langmuir 等温吸附曲线为线性的, 则不适合描述吸附过程; 当 $0 < R_L < 1$, 说明 Langmuir 等温吸附曲线可以很好的描述吸附过程; 当 $R_L = 0$, 说明整个吸附过程是不可逆的。

Freundlich 等温吸附曲线的线性表达式如公式 4 所示:

$$\log q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (4)$$

其中 q_e 为平衡吸附量(mg/g); n 为判断 Freundlich 等温吸附的依据, 当 n 值在 1~10 之间则说明吸附过程可以很好的应用 Freundlich 等温吸附曲线来描述; K_F 为吸附剂的吸附能力(mg/g)。

蒙脱土对亚甲基蓝的吸附分别采用公式 2 和公式 4 对该吸附过程进行拟合, 如图 4 和图 5 所示, Langmuir 等温吸附曲线和 Freundlich 等温吸附曲线相关参数如表 1 所示。

吸附动力学主要用来描述吸附过程中的吸附根据 Langmuir 等温吸附模型和 Freundlich 等温吸附模型的线性拟合相关参数可知, Langmuir 等温吸附模型的相关线性拟合相关系数 r_L^2 明显大于 Freundlich 等温吸附模型的线性拟合相关系数 r_F^2 , 且 Langmuir 等温吸附模型的无量纲因子 R_L 在 0~1 之间, 因此可以推断蒙脱土对亚甲基蓝的吸附过程可以很好的采用 Langmuir 等温吸附曲线来描述。

3.5. 吸附动力学

速率。吸附速率为在吸附过程中吸附质在固液界面上的停留时间。蒙脱土对亚甲基蓝的吸附过程动力学主要采用准一级动力学模型、准二级动力学模型进行研究。

3.5.1. 准一级动力学模型

Lagergerm 提出的准一级动力学模型, 是第一个描

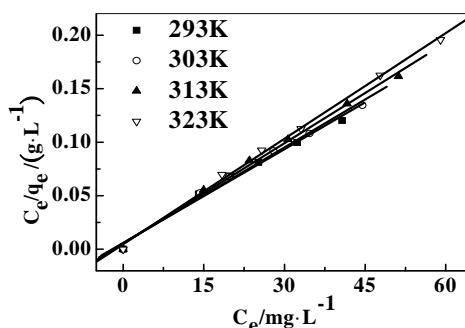


Figure 4. Langmuir isotherm for the adsorption of MB onto Montmorillonite

图 4. 蒙脱土对亚甲基蓝 Langmuir 吸附等温模型线性拟合

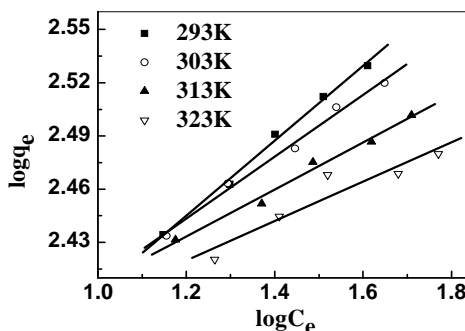


Figure 5. Freundlich isotherm for the adsorption of MB onto Montmorillonite

图 5. Freundlich 等温吸附曲线线性拟合

述吸附过程中发生在固液界面的动力学模型, 其线性表达式如公式 5 所示:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (5)$$

其中 q_e 和 q_t 分别为在吸附达到平衡时和 t (min) 时刻的吸附量; k_1 为准一级动力学反应的速率常数 (1/min)。以 $\log(q_e - q_t)$ 对 t 作图, 准一级动力学反应的相关参数如表 2 所示。

3.5.2. 准二级动力学模型

准二级动力学反应的线性表达式如公式 6 所示:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) t \quad (6)$$

其中 k_2 为准二级动力学反应的速率常数[g/(mg·min)]。以 t/q_t 对 t 作图如图 6 所示, 准二级反应的相关动力学参数如表 2 所示。

将蒙脱土吸附亚甲基蓝过程中准一级动力学参数与准二级动力学参数相比较, 准二级反应的线性拟合相关系数 r_2 明显高于准一级动力学反应线性拟合

Table 1. Langmuir and Freundlich constants for adsorption of MB onto Montmorillonite
表 1. 蒙脱土吸附亚甲基蓝 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型参数

Montmorillonite	Langmuir constants				Freundlich constants		
	Q_0 (mg/L)	b (L/mg)	R_L	r_L^2	K_F (mg/g)	n	r_F^2
293K	343.64	0.485	0.0114	0.998	155.604	4.740	0.982
303K	333.57	0.528	0.0106	0.992	171.542	5.740	0.921
313K	320.51	0.583	0.0096	0.995	188.070	7.553	0.907
323K	304.88	0.682	0.0082	0.997	193.589	9.001	0.896

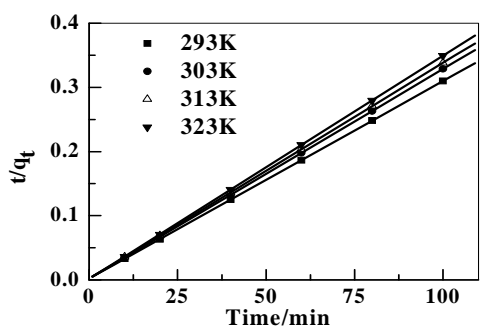


Figure 6. The pseudo-second-order kinetics for the adsorption of MB onto Montmorillonite

图 6. 蒙脱土吸附亚甲基蓝准二级动力学拟合直线

Table 2. The kinetic parameter constants for the adsorption MB onto Montmorillonite

表 2. 蒙脱土吸附亚甲基蓝动力学参数

Adsorption	实验值 q_e (mg/g)	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
		q_e (mg/g)	k_1	r_1^2	q_e (mg/g)	k_2	r_2^2
293K	338	29	0.0075	0.7495	325	0.0048	0.9994
303K	330	37	0.0039	0.7281	306	0.0063	0.9996
313K	317	32	0.0047	0.6418	297	0.0067	0.9995
323K	301	25	0.0061	0.8216	287	0.0078	0.9998

相关系数；同时与准一级动力学反应计算出的平衡吸附量相比较，由准二级动力学反应计算出的理论平衡吸附量与实验实测值几乎吻合。因此，蒙脱土对亚甲基蓝的吸附过程符合准二级动力学反应模型。

4. 结论

本文对亚甲基蓝模拟的染料废水的吸附净化过程进行了相关的研究。对亚甲基蓝溶液吸附过程中的各因素进行了分析，结果如下：

1) 模拟染料废水的 pH 值对吸附过程产生影响，当 pH 值为 5.0 时，蒙脱土对模拟染料废水的吸附性能最佳。

2) 模拟染料废水的初始浓度和温度对吸附过程产生影响，蒙脱土对模拟染料废水的吸附性能随废水初始浓度的增大而增大，但随吸附温度的增大而减少；蒙脱土对染料废水的吸附过程为放热反应。

3) 吸附剂用量对模拟染料废水的吸附净化过程产生影响。蒙脱土对染料废水的平衡吸附量随着吸附剂用量的增加呈现逐渐减小的趋势；通过实验研究，本文确定了吸附剂的最佳用量为 0.5 g/L。

4) 等温吸附模型和吸附动力学研究表明，蒙脱土对亚甲基蓝的吸附符合 Langmuir 等温吸附模型和准二级动力学模型。

上述研究结果，可为染料废水的吸附净化提供理论数据和技术支持，对于改善水体环境，实现水体环境的安全和可持续发展具有现实的意义。

参考文献 (References)

- [1] M. H. Liu. Advances in dyeing and printing wastewater treatment technologies. Journal of Textile Research, 2007, 28(1): 116-117.
- [2] Q. Lan, X. Y. Li, L. Huang, et al. Cements as recycling coagulants for the treatment of simulated dye wastewater. Environmental Engineering, 2012, 30: 109-112.
- [3] G. Crini. Kinetic and equilibrium studies on the removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption onto a cyclodextrin polymer. Dyes and Pigments, 2008, 77(2): 415-426.
- [4] F. Yang, X. J. Song and W. M. Wei. The application of new materials on adsorption of dye waste-water. Science & Technology Information, 2009, 19: 13-14.
- [5] J. Ma, Y. Z. Jia, Y. Jing, et al. Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption by cobalt-montmorillonite composite. Dyes and Pigments, 2012, 93: 1441-1446.
- [6] C. Y. Shen. Study on the wastewater treatment of the active dyes by coagulation. Anhui Chemical Industry, 2005, 49(3): 49-50.
- [7] J. Ma, Y. Z. Jia, Y. Jing, et al. Synthesis and photocatalytic activity of TiO₂-Montmorillonite layer-by-layer thin films. Applied Clay Science, 2010, 47: 433-437.
- [8] Z. T. Fu, L. Z. Zhen and X. M. Hu. Treatment of reactive blue X-BR dyeing wastewater by electro-coagulation and its mechanism. Environmental Engineering, 2011, 29(3): 44-48.
- [9] Y. Li, D. L. Xi. Analyses of dye and related compounds during biodegradation. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2007, 1(8): 57-61.

- [10] B. Y. Huang. Research on treating dye wastewater by TiO₂ photocatalytic oxidation. *Guangdong Chemical Industry*, 2012, 39(17): 101-103.
- [11] C. Y. Guo, P. C. Zhao, Y. J. Wang, et al. Research on characteristics of the dyeing wastewater by FA-SBR process. *Environmental Science and Management*, 2011, 36(1): 81-85.
- [12] Q. Zhong. Study on treating dyeing wastewater with natural manganese ore in acid condition. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2012, 32(6): 99-102.
- [13] J. J. Jiang, S. W. Ding, D. L. Yin, et al. The studies on photocatalytic degradation of simulated dye wastewater by nanosized TiO₂/diatomite composites. *Science Technology and Engineering*, 2012, 12(33): 9129-9131
- [14] G. Wang, Q. Chang. On the removal efficiency of mercury ions from aqueous solution by means of novel macromolecule flocculants. *Journal of Safety and Environment*, 2012, 12(3): 58-61.
- [15] S. S. Ray, M. Okamoto. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 2003, 28: 1539-1641.
- [16] S. Y. Tian. Progress for treatment of wastewater containing heavy metals. *Journal of Salt Lake Research*, 2012, 20(4): 67-72.