文章编号:1673-9981(2021)05-0561-06

纳米 MoO₃对亚甲基蓝的吸附研究

王先行^{1,2},杨改霞^{1,2},谢 武^{1,2},何佳正^{1,2}

(1. 广东省科学院资源利用与稀土开发研究所,稀有金属分离与综合利用国家重点实验室,广东省矿产资源开发和 综合利用重点实验室,广东广州510650;2.广州天润新材料科技有限公司,广东广州510650)



摘 要:以钼酸钠为原材料采用超声波法制备了纳米 MoO3,研究了纳米 MoO3对亚甲基蓝的吸附 性能. 通过红外光谱、X射线光电子能谱仪、X射线粉末衍射仪、扫描电镜及能谱,研究了纳米 MoO。 对亚甲基蓝的吸附机理.研究结果表明:纳米MoO3对亚甲基蓝吸附的最大吸附容量为535.78 mg/ g,其吸附类型为化学吸附,主要为亚甲基蓝中硫与钼络合成键吸附;根据吸附热力学研究,其吸附模 型符合Langmuir等温吸附模型,符合准一级动力学模型.

关键词: 纳米 MoO₃;亚甲基蓝;吸附 中图分类号:X 794

文献标识码:A

引文格式:王先行,杨改霞,谢武,等.纳米MoO₃对亚甲基蓝的吸附研究[J].材料研究与应用,2021,15(5):561-566. WANG Xianxing, YANG Gaixia, XIE Wu, et al. Study on the adsorption of methylene blue by nano-MoO₃[J]. Materials Research and Application, 2021, 15(5): 561-566.

随着生活水平不断提高,人们对染料的需求也 日益增加,也产生了更多的印染废水^[1].印染废水 成分复杂,不易被生物降解,如果直接排放将对环境 造成严重污染[24]. 据统计[5],全球每年大约有700 kt的染料废水产生. 亚甲基蓝作为常见吸附染料广 泛用于染料及食品行业中[6]. 亚甲基蓝在水中会影 响阳光穿透,还影响水中动植物生长,并且亚甲基蓝 有毒对水环境造成严重威胁[7-11].

目前,国内外针对亚甲基蓝废水的处理大多采 用物理吸附法、生物法、化学氧化法、絮凝和膜分离 等方法[12-17]. 其中,吸附法以其能够选择性地富集 某些化合物的特性在废水处理领域中有着特殊的地 位.常用的吸附材料都具有较大的比表面积、表面 含丰富的活性基团是理想的吸附材料.吸附亚甲基 蓝常用的材料有活性炭、石墨烯、生物质碳、活性金 属纳米粒子[18-19]等,其中活性金属纳米粒子原料具 有易得、制备简单及成本低的特点,被广泛用于亚甲 基吸附研究[20].

以钼酸钠为原料制备纳米钼粒子,研究其对亚 甲基蓝的吸附性能,通过红外光谱、XPS, XRD, SEM 及能谱研究纳米钼对亚甲基蓝的吸附机理.

实验部分 1

1.1 实验材料及仪器

实验试剂包括钼酸钠(分析纯,天津市化学试剂 四厂)、硼氢化钾(分析纯,上海润捷化学试剂有限公 司)、亚甲基蓝(MB)(分析纯,天津市致远化学试剂 有限公司).

仪器包括UV2000紫外可见光光度计(舜宇恒

收稿日期:2021-12-06

基金项目:广东省科学院建设国内一流研究机构行动专项资金项目(2020GDASYL-20200302009) 作者简介: 王先行(1992-), 男, 四川达州人, 硕士, 研究方向为硬脆材料加工助剂的研究, E-mail: xxwang_zys@163. com

平UV2000)、电子天平(赛多利斯科学仪器(北京) 有限公司BS124S),冷冻干燥器(广州星烁仪器 LGJ-10),傅里叶红外光谱仪(ThermoFisher iS50 FT-IR)、X光电子能谱仪(ThermoFisher Nexsa)、 SEM扫描电镜(Zeiss Gemini SEM300)、X-粉末衍 射仪(日本理学 SmartLab III型).

1.2 纳米钼粒子的制备

取 2.5 g二水钼酸钠于三口烧瓶中,加入 50 mL 蒸馏水并搅拌使之溶化,并超声 30 min后,在超声 中逐滴加入硼氢化钾溶液,待反应 30 min后过滤, 经冷冻干燥,得到纳米钼粒子.

采用扫描电镜观察纳米钼粒子的表面形貌、尺 寸,通过X光粉末衍射仪表征纳米钼粒子的晶型.

1.3 吸附性能评价

分别移取 50 mL质量浓度为 60~300 mg/L 的亚 甲基蓝溶液于 100 mL 锥形瓶中,加入纳米钼粒子, 然后将其置于恒温空气振荡摇床中以 140 r/min 转 速振荡一定时间,经直径为 0.22 μ m 滤头过滤后,采 用 λ_{max} =664 nm 的紫外可见分光光度计测定吸 光度.

依据标准曲线计算得到亚甲基蓝(MB)浓度, 并通过下面公式计算纳米钼粒子对亚甲基蓝的吸附 容量 Q_e^[21].

$$Q_{\rm e} = \frac{(C_0 - C_{\rm e})V}{m}.\tag{1}$$

式(1)中: Q_e 为MB的平衡吸附量,mg/g; C_0 为MB 的初始浓度,mg/L; C_e 为吸附平衡时剩余MB浓度, mg/L;V为溶液体积,L;m为纳米钼粒子的投加 量,g.

分别采用准一级和准二级吸附动力学模型对吸 附过程进行拟合.

准一级动力学模型:
$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 \cdot t$$
; (2)

准二级动力学模型:
$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}$$
. (3)

式(2)~式(3)中: Q_e 与 Q_t 分别为平衡时刻与t时刻的 MB吸附量,mg/g;t为吸附时间,s; k_1 为拟一阶动力 学的吸附速率常数,min⁻¹; k_2 为拟二阶动力学的吸附 速率常数,g/(mg·min).

采用Langmuir等温吸附模型和Freundlich等温吸附模型,进行吸附热力学拟合.

$$\frac{C_{\rm e}}{Q_{\rm e}} = \frac{1}{Q_{\rm o}K_{\rm L}} + \frac{C_{\rm e}}{Q_{\rm o}};\tag{4}$$

$$\ln\left(Q_{\rm e}\right) = \frac{1}{n} \ln\left(C_{\rm e}\right) + \ln\left(K_{\rm F}\right). \tag{5}$$

式(4)~式(5)中: Q_e 及 Q_m 分别为MB的平衡吸附量 和最大吸附量,mg/g; C_e 为吸附平衡时溶液中MB 浓度,mg/L; K_L 是与吸附能有关的Langmuir常数, L/mg; K_F 和n分别为与吸附容量和吸附强度有关的 Freundlich常数.

2 结果与讨论

2.1 纳米钼的表征

图1为不同倍率下制备的纳米MoO₃的形貌图. 从图1可以看出,制备的纳米钼粒子为小球状颗粒状,其直径分布范围为180~300 nm.



WD = 8.4 mm (Aug - 20.00 KX Apenture Size - 30.00 µm) WD = 8.4 mm (Aug - 30.00 KX Apenture Size - 30.00 µm)

图1制备的纳米MoO₃扫描电镜图 (a)1000×;(b)10000×;(c)20000×;(d)30000× Fig. 1 SEM images of prepared nano-MoO₃

图2及图3分别为制备的纳米 MoO₃的 XRD 图 和 XPS 图. 从图2和图3可以看出,在 XRD 上没有









出现钼晶体衍射峰,而分别在结合能为228.02, 231.18,232.56及235.72 eV处出现两组3d³,3d⁵衍 射峰,这符合MoO₃的双组峰,因此可以判断所制备 的纳米钼粒子为非晶型纳米MoO₃.

2.2 吸附性能研究

移取 50 mL 初始浓度为 300 mg/L 的亚甲基蓝, 纳米 MoO₃的加入量为 0.0125 g,吸附温度为 30 ℃, 研究时间对吸附量的影响.图4 为吸附容量随时间 变化的曲线.从图4 可以看出:在吸附前 2 h,随着 时间增长吸附容量增加的较快,表明吸附动力较大; 随着时间的继续延长,吸附容量增加较缓,直到达到 饱和吸附容量,其最大吸附容量为 535.78 mg/g.





Fig. 4 The effect of adsorption time on adsorption

在亚甲基蓝的初始浓度为100 mg/L、纳米 MoO₃的加入量为0.0125 g、吸附温度30℃的条件 下,进行吸附前后对比实验.结果发现,在吸附2h 后溶液已经变为无色.经计算,此时亚甲基蓝的去 除效率为99.71%.



图 5 吸附前后对比 Fig. 5 Comparison before and after adsorption

2.3 吸附热力学研究

随着亚甲基蓝的初始浓度增加,对亚甲基蓝的吸附分别采用Langmuir等温模型和Freundlich等温吸附模型进行拟合,研究亚甲基蓝在纳米 MoO₃上的吸附特征,图6及图7分别为Langmuir等温模型 拟合和Freundlich等温模型拟合.从图6和图7可以明显看出,纳米 MoO₃对亚甲基蓝的吸附模型明显更接近Langmuir等温模型.







2.4 吸附动力学研究

为研究纳米 MoO₃ 对亚甲基蓝的吸附过程,采 用准一级动力学和准二级动力学对吸附过程进行拟 合.图8及图9分别为准一级动力学拟合和准二级



图8 准一级动力学拟合



动力学拟合,表1为纳米 MoO₃对亚甲基蓝吸附动力 学模型参数.由图8和图9以及表1可知,准一级动 力学计算出的 Q_e更接近真实 Q_e,并且计算出的 Q_e 随浓度变化趋势更接近真实趋势,表明纳米 MoO₃ 对亚甲基蓝的吸附更符合准一级动力学模型.



图9 准二级动力学拟合

Fig. 9 Pseudo-second-order kinetics fitting diagram

表 1 纳米 MoO₃对亚甲基蓝吸附动力学模型参数 Table 1 Kinetic model parameters for the adsorption of methylene blue on nano-MoO₃

初始浓度	准一级动力学			准二级动力学			0
$/(\text{mg} \cdot L^{-1})$	$Q_{ m e1}$	k_1	R^2	$Q_{ m e2}$	k_2	R^2	Q_{ex}
60	344.00	0.000399	0.996	207.12	7.16×10^{-5}	0.994	426.63
80	359.27	0.000353	0.985	177.30	4.68×10^{-5}	0.985	403.21
100	380.65	0.000318	0.977	144.30	3.41×10^{-5}	0.985	396.23

2.5 吸附后扫描电镜

图 10 为吸附后纳米 MoO₃扫描电镜及能谱.从 图 10(a)看出吸附前后的形貌没有发生变化,从图 10(b)可以看出在吸附完成后的纳米 MoO₃的表面 出现了亚甲基蓝所含有的 C, S, N、Cl元素的能谱 峰,表明亚甲基蓝已经吸附在了所制备的纳米 MoO₃上.



图 10 吸附后纳米 MoO₃扫描电镜及能谱(a)扫描电镜图;(b)能谱图

Fig. 10 SEM and energy spectrum of nano-MoO₃ after adsorption (a) scanning electron microscopy; (b) energy dispersive spectrometer

2.6 吸附前后红外光谱图

图 11 为吸附前后的纳米 MoO₃的红外光谱对 比图. 从图 11 可见,在波数为 2926 cm⁻¹处出现甲 基 C—H的特征峰,在 1600 和 1590 cm⁻¹处出现苯环 C—C 骨架峰,在 1176 cm⁻¹处出现 C—S 的振动峰, 并且几个特征峰强度较高,说明纳米 MoO₃对亚甲 基蓝有很强的吸附作用.



图11 纳米 MoO₃吸附前后的红外光谱

Fig. 11 IF spectra of nano- MoO₃ before and after adsorption

2.7 XPS分析

图 12 为吸附后纳米 MoO₃的 XPS 图.纳米 MoO₃吸附前在结合能为 228.02,231.18,232.56 及 235.72 eV 处有两组 3d⁵和 3d³的衍射峰,纳米钼粒子是以 MoO₃形式存在.吸附后的纳米 MoO₃在





Fig. 12 XPS of nano- MoO_3 after adsorption

228.26 eV 处出现了衍射峰(图 12),此处为亚甲基 蓝中的 S 与纳米 MoO₃的 Mo—S 中钼的 3d⁵的结合 能,表明纳米 MoO₃对亚甲基蓝是化学吸附,并且甲 基蓝中的 S 与纳米 MoO₃络合成键的形成 Mo—S 的 一种化学吸附.

3 结 论

通过超声还原制备得到的纳米钼粒子为 MoO₃,其为球状小颗粒,直径分布在180~300 nm之间.制备的纳米MoO₃对亚甲基蓝的吸附容量达到 了535.78 mg/g,亚甲基蓝的去除效率为99.71%. 纳米MoO₃对亚甲基蓝的吸附动力学模型符合准一 级动力学,热力学模型符合Langmuir吸附模型.纳 米钼粒子对亚甲基蓝的吸附为化学吸附,为亚甲基 蓝中的S与Mo形成络合建形成化学吸附.

参考文献:

- [1] 仓金顺,李郁佳,刘德驹,等.二氧化碳驱动离子液体双 水相萃取分离印染废水中痕量 Pb(Ⅱ)和Cd(Ⅱ)[J].
 印染,2021,47(11):67-70.
- [2] YASEEN D A, SCHOLZ M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: A critical review [J]. International journal of environmental science and technology, 2019, 16(2): 1193-1226.
- [3] 佘帅奇,陈红,薛罡,等.铁碳微电解处理印染废水的作 用机制[J].化工环保,2021,41(6):699-704.
- [4] 贾冬梅,洪翔宇.氯化钠对芬顿体系降解印染废水的影响 [J/OL]. 应用化工,2021:1-6. https://doi.org/ 10.16581/j.cnki.issn1671-3206.20211105.001.
- [5] BARKA N, ABDENNOURI M, MAKHFOUK M E
 L. Removal of methylene blue and eriochrome black t
 from aqueous solutions by biosorption on scolymus
 hispanicus L.:Kinetics, equilibrium and thermodynamics
 [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical
 Engineers, 2011, 42(2): 320-326.
- [6] HASHEM A H, SAIED E, HASANIN M S. Green and ecofriendly bio-removal of methylene blue dye from aqueous solution using biologically activated banana peel waste[J]. Sustainable Chemistry and Pharmacy, 2020, 18: 100333.
- [7] 张瀚文,谢婧怡,李苗苗,等.Mn-Cu-Ce复合催化剂高效催化臭氧氧化深度处理印染废水[J].天津科技大学学报,2021,36(5):48-53.
- [8] 崔玉民,殷榕灿.染料废水处理方法研究进展[J].科技

导报,2021,39(18):79-87.

- [9] ZHANG H, XUE G, CHEN H, et al. Magnetic biochar catalyst derived from biological sludge and ferric sludge using hydrothermal carbonization: preparation, characterization and its circulation in Fenton process for dyeing wastewater treatment [J]. Chemosphere, 2018, 191: 64-71.
- [10] MASHKOOR F, NASAR A. Magsorbents: Potential candidates in wastewater treatment technology—A review on the removal of methylene blue dye [J]. Journal of magnetism and magnetic materials, 2020, 500: 166408.
- [11] XU H, YANG B, LIU Y, et al. Recent advances in anaerobic biological processes for textile printing and dyeing wastewater treatment: A mini-review [J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2018, 34(11): 1-9.
- [12] JAAFARZADEH N, TAKDASTAN A, JORFI S, et al. The performance study on ultrasonic/Fe₃O₄/ H₂O₂ for degradation of azo dye and real textile wastewater treatment[J]. Journal of molecular liquids, 201256(8):462-470.
- [13] 李建勃. 膜技术在工业废水处理中的应用研究进展 [J].清洗世界,2021,37(9):16-17.

- [14] 赵瑾,曹军瑞,姜天翔,等.铁炭微电解活化过硫酸盐 处理印染废水[J].净水技术,2021,40(9):128-133.
- [15] 杨伟杰,曾德城,杨少臻.新型复合炭铁材料预处理印 染废水的研究[J].中国环保产业,2021(8):45-47.
- [16] 丁静,张建良,任烨,等.混凝+A/O+气浮+臭氧+ 磁混凝工艺处理印染废水[J].中国给水排水,2021,37 (20):112-115.
- [17] 赵阁阁,孙婧,张运波,等.高级氧化技术处理印染废 水的研究进展[J].应用化工,2021,50(9):2550-2554.
- [18] BU J, YUAN L, ZHANG N, et al. High-efficiency adsorption of methylene blue dye from wastewater by a thiosemicarbazide functionalized graphene oxide composite[J]. Diamond and Related Materials, 2020, 101: 107604.
- [19] 郑先俊.磁性生物活性炭的制备及其在印染废水脱色 中的应用[J].山西建筑,2018,44(26):199-201
- [20] WELDEGEBRIEAL G K. Synthesis method, antibacterial and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles for azo dyes in wastewater treatment: A review [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2020, 120: 108140.
- [21] 郑茹.多孔树脂-氧化石墨烯吸附材料的制备及其吸附性能[D].长沙:中南大学,2017.

Study on the adsorption of methylene blue by nano-MoO₃

WANG Xianxing^{1,2}, YANG Gaixia^{1,2}, XIE Wu^{1,2}, HE Jiazheng^{1,2}

(1. Institute of Resources Utilization and Rare Earth Development, Guangdong Academy of Sciences, State Key Laboratory of Rare Metals Separation and Comprehensive Utilization, Guangdong Province Key Laboratory of Mineral Resources Development and Comprehensive Utilization, China; 2. Guangzhou Tianrun New Materials Technology Co., Ltd., Guangzhou 510650, China)

Abstract: Nano-MoO₃ was prepared by ultrasonic method with sodium molybdate as raw material. The nano-MoO₃ was studied by infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray powder diffractometer, scanning electron microscope and energy spectrum. The maximum adsorption capacity of nano-MoO₃ of methylene blue is 535.78 mg/g, and its adsorption type is chemical adsorption, mainly the complex bond between sulfur in methylene blue and molybdenum. According to the adsorption thermodynamics and thermodynamic study, the adsorption model conforms to the Langmuir isothermal adsorption model and quasi-first-order kinetic model, respectively.

Key words:nano-MoO3; methylene blue; adsorption