

不同染料化合物在河流底泥上的吸附规律

刘兴民^{1,2}, 刘瑞霞^{1*}, 汤鸿霄¹, 苏永渤² (1. 中国科学院生态环境研究中心环境水化学国家重点实验室, 北京 100085; 2. 东北大学化学系, 沈阳 110006)

摘要: 采用静态吸附法研究北京清河底泥对染料化合物的吸附行为, 并探讨了 pH 值、离子强度、温度等因素对吸附的影响, 测定了 6 种染料的吸附等温线。结果表明, pH 值、离子强度是影响吸附的主要因素, 温度升高使吸附量增加, 6 种染料在底泥上的吸附都符合 Freundlich 方程。吸附动力学研究表明, 吸附分为快速吸附(小于 1h)和慢吸附(12h 以上)。

关键词: 染料; 底泥; 吸附; 影响因素

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2002)01-05-0045

Adsorption Properties of Dye Compounds on the Sediments in Qinghe

Liu Xingmin^{1,2}, Liu Ruixia^{1*}, Tang Hongxiao¹, Su Yongbo² (1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085; 2. Chemical Department, Northeast University, Shenyang 110006)

Abstract: The adsorption properties of six kinds of dyes compounds on the sediments in Qinghe were studied through batch technique. The influences of pH, ion strength and temperature on adsorption as well as the adsorption isotherms were discussed and determined. It was shown that pH value and ion strength were the main effect factors on the adsorption, and the adsorption percentage increased with the temperature increase. The adsorption of these dye compounds on the sediment exhibited Freundlich adsorption behavior. The dynamic adsorption indicated that the adsorption process was divided into two steps: fast adsorption (less than 1 hours) and slow adsorption (more than 12 hours).

Keywords: dye; sediment; adsorption; effect factor

染料在纺织、印染、食品和造纸等行业都被广泛使用, 每年产生大量的染料废水。许多研究都集中在开发新的染料废水处理方法上, 对染料的吸附研究也大多集中在开发低成本的吸附剂方面, 如页岩灰^[1]、活性污泥^[2]、天然粘土、纳米改性的硅土^[3]、活性炉渣^[4]和木条^[5]等。然而由于染料废水具有有机物浓度高、组分复杂、难降解等特性, 不能被有效的处理, 因而大量的低浓度的染料废水被排放到天然水中, 造成水环境的污染。排入到水体中的染料会在底泥中累积, 对水生生物的生态平衡造成影响。

天然沉积物主要由粘土矿物、有机质、活性金属氧化物组成, 这种天然颗粒物具有巨大的比表面积, 它们在水环境中发挥着最为重要的作用^[6]。难降解有机污染物进入水环境后会发一系列复杂的物理、化学及生物化学反应, 有机污染物在颗粒物上的吸附是影响其在环境中

迁移转化及最终归宿的主要因素。研究发现, 有机污染物的吸附对其在土壤和沉积物中的降解途径和速率均有重要影响, 吸附可能加速有机物的生物氧化进程。目前已有一些关于土壤吸附染料的研究^[7-11], 而对其在河流底泥上吸附的研究却不多见。因此, 在自然环境条件下, 开展染料在河流底泥界面吸附规律研究对认识其在天然水体中的迁移转化规律具有重要的意义, 为解决难降解有机物无害化问题提供理论支持。

本文考察了 6 种染料化合物在河流底泥上的吸附行为, 测定了它们的吸附等温线, 并探讨了环境条件如离子强度、温度及 pH 值等对吸

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20037010, 29637010)

作者简介: 刘兴民(1973~), 男, 辽宁人, 硕士研究生, 主要研究方向为环境界面化学。

收稿日期: 2000-11-29; 修订日期: 2001-02-09

* 通讯联系人

附的影响。

1 材料与方法

1.1 药品

实验所用 6 种染料列于表 1 中。

表 1 6 种染料的特性

Table 1 Characteristics of six dye compounds

编号	染料名称	最大吸收波长 / nm
1	酸性媒介黑 T	522
2	阳离子黄 X-5GL	424
3	阳离子桃红 FG	524
4	直接耐晒翠蓝 GL	622
5	活性红 3BS	540
6	还原黄 GCN	420

实验所用底泥取自北京清河下游受污染段,清洗后自然风干,研磨后筛取小于 200 目的部分配制成 10g/L 的储备液,在 4℃ 下保存 2 周后,用于实验。

1.2 仪器

HZQ-C 空气浴振荡器, LXY-64-01 型离心机, U-3010 spectrophotometer, ASAP2000 micromeritics, METROHM 682 自动电位滴定仪。

1.3 吸附动力学实验

配制一系列底泥浓度为 5g/L 或 2g/L,染料浓度为 25~100 mg/L,离子强度为 0.01 mol/L NaNO₃ 的悬浮混合液(总体积为 50 ml),将其放在温度为 29℃~31℃ 的恒温摇床上,振荡到预定的时间后取出,离心分离,测定上清液中剩余染料浓度。

1.4 吸附平衡实验

取一定体积的底泥储备液于 100 ml 的磨口三角瓶中,用 0.02%(重量百分比)的 NaN₃ 灭菌后,加入一定浓度的染料化合物,调节体系的离子强度和 pH 值,然后将此反应溶液稀释到 50 ml,在温度为 29℃~31℃ 的恒温摇床中以 160r/min 的转速振荡 12h,此悬浮液在 4000r/min 条件下离心 30 min,用分光光度计测定上清液中剩余染料浓度。悬浮体系中底泥浓度控制在 5g/L 或 2g/L。

(1) 吸附等温线 在若干个 100 ml 三角瓶中分别加入一系列浓度的 6 种染料,离子强度调节为 0.01 mol/L NaNO₃,最后用二次水定容到 50 ml。

(2) pH 的影响 用 0.01 mol/L 的 HCl 和 0.01 mol/L 的 NaOH 把体系的 pH 调到 2~11 范围内,染料浓度为 25 mg/L~100 mg/L(染料 1~5)。

(3) 离子强度影响 试验的离子强度(1)范围为 0~0.5 mol/L,6 种染料浓度分别为 100, 25, 50, 50, 50, 80 mg/L。

(4) 温度的影响 实验在恒温室内进行,温度范围为 20℃~50℃,染料 1 和染料 3 的浓度分别为 100 mg/L 和 50 mg/L。

2 结果与讨论

2.1 底泥表征结果

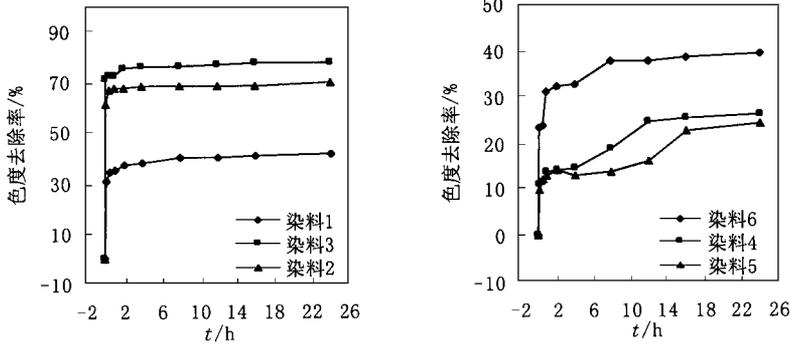
氮吸附法测定比表面积为 6.28 m²/g;电位滴定法测定样品的零电点为 p_{H_{pzc}} = 4.2;底泥的 pH 值是 7.8。

2.2 吸附动力学

吸附动力学的实验结果表明,6 种染料的吸附都包括一个快速吸附阶段和一个慢吸附阶段,10 min 之内,染料 1、2、3 的吸附量达到了平衡吸附量的 75%,染料 4、5、6 的吸附量也达到平衡吸附量的 40%以上,慢吸附阶段则需要较长时间,这可能是因为开始快吸附是一种表面作用,接着的慢吸附阶段则是染料向底泥中的有机物基质和矿物结构中的迁移和扩散,这一过程需要较长时间^[12](图 1)。吸附动力学曲线表明在开始的较短一段时间内曲线迅速上升,然后变化趋势趋于平缓^[13];这表明吸附位被染料分子占据以后,剩余的吸附质分子就很难再找到吸附位了,而且,吸附量大的染料,吸附的速度也较快,这是因为吸附质与吸附剂之间存在较强的作用。

2.3 吸附等温线

用 BET, Langmuir, Freundlich 方程对实验数据进行拟合,并比较相关系数,可以看出,6 种染料的吸附等温线都较好的符合 Freundlich 方程,而 BET 和 Langmuir 等温式的拟合效果



6 种染料浓度分别为 100, 25, 50, 50, 50, 100 mg/L, 底泥浓度为 5g/L (对染料 2 和 3 为 2g/L)

图 1 染料的吸附动力学曲线

Fig.1 Adsorption dynamic of dye compounds on sediments

均不理想,如表 2 所示.6 种染料的吸附等温线见图 2.这种表面吸附现象可能是染料在底泥的矿物质和有机质上综合吸附引起的^[14].

表 2 6 种染料在底泥上的吸附参数

Table 2 The adsorption parameters of six dye compounds on sediments

染料	Freundlich			Lang muir	BET
	K_f	$1/n$	r^2	r^2	r^2
染料 1	3.6442	0.3251	0.9866	0.8995	0.9394
染料 2	7.6866	0.3828	0.9654	0.8944	0.9228
染料 3	7.1025	0.6636	0.9836	0.8966	0.4057
染料 4	0.0636	0.9762	0.9752	0.9479	0.0488
染料 5	0.0418	0.8042	0.9185	0.8601	0.0409
染料 6	0.2389	0.8284	0.9829	0.9010	0.1628

2.4 pH 值对吸附的影响

pH 值对吸附的影响可分为 3 种情况:染料 1,染料 4 的吸附量随 pH 的增加而减少.染料 4 是一种弱碱性化合物,随着 pH 值的增大,体系中阳离子形态的分数减少,而底泥颗粒在 $pH > pH_{pzc}$ 时带负电荷,故染料吸附量减少.染料 1 是一种弱酸,随着 pH 值的降低,其电离度减小,体系内中性分子增多,从而使通过范德华力吸附的染料分子数增多^[15];染料 2 的吸附量随 pH 的增加而增加.这是因阳离子黄 X-5 GL 是一种弱酸,随 pH 的增加,其电离程度增大,有利于与吸附剂之间通过静电力结合,从而使吸

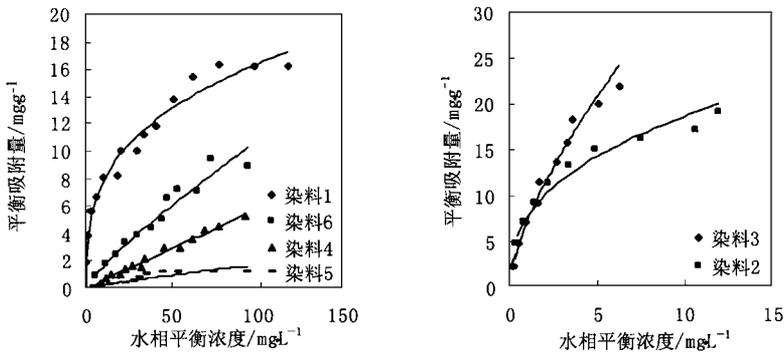


图 2 染料的吸附等温线[底泥浓度为 5g/L (对染料 2 和 3 为 2g/L)]

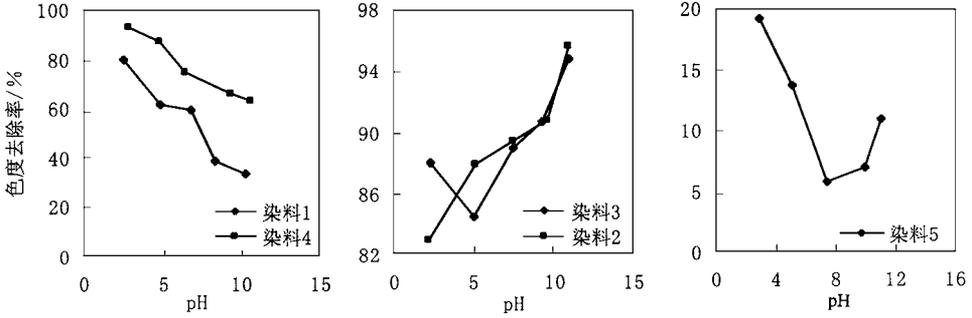
Fig.2 Adsorption isotherms of dye compounds on sediments

附量增加;染料 3,染料 5 的吸附量随 pH 的增加先减少,后增加,可能是静电作用和伦敦-范德华疏水力共同作用的结果.

2.5 离子强度对吸附的影响

图 4 表明了以 $NaNO_3$ 为电解质不同浓度下对染料吸附的影响.由结果可以看出,对不同结构染料分子,离子强度对色度吸附的影响存在明显差别.通常,水体颗粒物与溶解物质之间

的相互作用存在以下 3 类：① 表面的化学反应等；② 表面上的电反应，包括静电反应及极化反应，如：表面水解、络合、配体交换及电子迁移反应；③ 溶质与溶剂的电反应，主要是憎水效应。



5 种染料初始浓度分别为 100, 25, 50, 50, 50 mg/L, I = 0.01 mol/L NaNO₃

图 3 pH 值对染料吸附的影响

Fig. 3 Effect of pH on adsorption of dye compounds on sediments

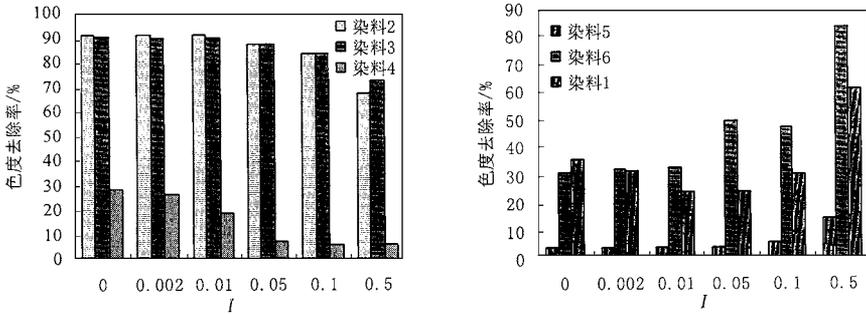


图 4 离子强度对染料吸附的影响

Fig. 4 Effect of ion strength on sorption of dye compounds

由图 4 可见，随着离子强度的增加，染料 5、染料 6 的吸附量增加，这主要归结于染料分子在界面上的静电作用及憎水效应。当固/液接触时，由于静电作用，在表面形成双电层结构，随着离子强度的增加，双电层的厚度被压缩，这就使得溶质更加接近颗粒物表面，相互吸引作用更加明显，导致这 2 种染料分子的吸附量在高离子强度时明显增加。另外，离子强度的增加，染料分子的憎水效应加强，有利于从溶液向界面迁移。由图 4 还可以看出，离子强度对染料 2、染料 3、染料 4 吸附的影响恰恰相反，即离子强度增加吸附量降低，这可能是由于在染料分子与颗粒物表面作用力较弱的情况下，提高溶液离子强度，使得电解质离子与染料分子竞争表面活性位，颗粒物表面对电解质离子存在专属吸附现象。离子强度增加使染料 1 的吸附量先

减少后增加，主要归结于底泥对染料分子的静电作用及对电解质离子专属吸附共同作用的结果。

2.6 温度对吸附的影响

由图 5 可以看出，2 种染料的吸附量都随着温度的升高而增加。这可以从吸附机理方面加以解释。通常的物理吸附的吸附量是随着温度的升高而减少。因为底泥颗粒是一个复杂的体系，其对染料的吸附可能包括多种机制，如分配作用，表面络合氢键，电荷转移等，这些因素的综合作用使得这 2 种染料的吸附量随着温度的升高而增加。

3 结论

由于不同种类的染料的化学结构不同，因而其吸附特性也不同。虽然 6 种染料的吸附等温线都符合 Freundlich 方程，但吸附量有明显

差别, pH 值, 离子强度是影响吸附的主要因素, 且对不同染料影响趋势和程度也不同. 这与染

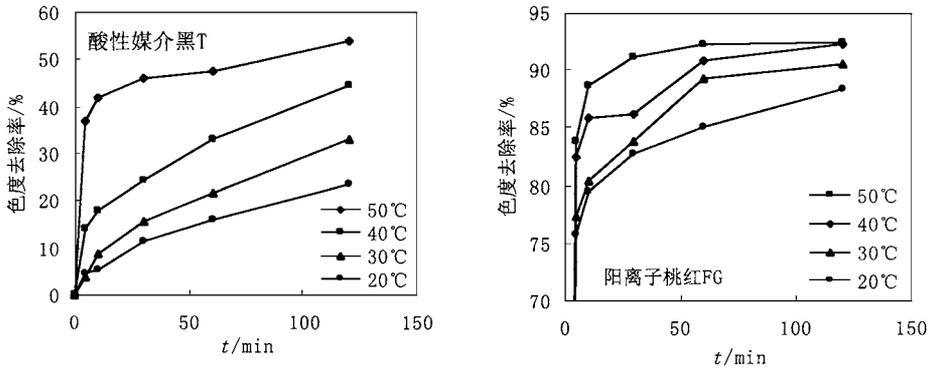


图 5 温度对染料吸附的影响 ($I = 0.01 \text{ mol/L NaNO}_3$)

Fig. 5 Effect of temperature on sorption of dye compounds

料的化学性质有关. 温度也影响染料的吸附, 在实验的温度范围内, 2 种染料的吸附量都随着温度的升高而增加.

参考文献:

- 1 Al Qodah Z. Adsorption of dyes using shale oil ash. *Wat. Res.*, 2000, **34**(17): 4295 ~ 4303.
- 2 Paggà U, Taeger T. Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge. *Wat. Res.*, 1994, **28**(5), 1051 ~ 1057.
- 3 Wu G, Kaliadima A, Her Y, Matijevic E. Adsorption of dyes on nanosize modified silic particles. *J. Colloid Interface Sci.*, 1997, **195**: 222 ~ 228.
- 4 Gupta V K. Equilibrium uptake, sorption dynamics, process development and column operation for the removal of copper and nickel from aqueous solution and wastewater using activated slag: a low-cost adsorbent. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1998, **37**(1), 192 ~ 202.
- 5 Wang K, Furney T D, Halway M C. Modeling the HF adsorption process on wood chip in a packed bed reactor. *Chem. Eng. Sci.*, 1995, **50**: 2883 ~ 2897.
- 6 金相灿. 沉积物污染化学. 北京: 中国环境科学出版社, 1990. 1 ~ 77.
- 7 Andrieini M S, Steenhuis T S. Preferential paths of flow under conservation and conventional tillage. *Geoderma*, 1990, **46**: 85 ~ 102.
- 8 Flury M, Fluhler H. Brilliant Blue FCF as a dye tracer for solute transport studies — a toxicological overview. *J. Environ. Qual.*, 1994, **23**: 1108 ~ 1112.
- 9 Petersen C T, Hansen S, Jensen H E. Tillage-induced horizontal periodicity of preferential flow in the root zone. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1997, **61**: 586 ~ 594.
- 10 Gjettermann B, Nielsen K L, Petersen C T, Jensen H E, Hansen S. Preferential flow in sandy loam soil as affected by irrigation intensity. *Soil Technol.*, 1997, **11**: 139 ~ 152.
- 11 Boll J, Steenhuis T S, Selker J S. Fiberglass wicks for sampling of water and solutes in the vadose zone. *Soil Sci Soc. Am. J.*, 1992, **56**: 701 ~ 707.
- 12 Von Oepen B, Kordel W, Klein W. Sorption of nonpolar compounds to soil: processes, measurements and experience with the applicability of the modified OECD-Guideline 106. *Chemosphere*, 1991, **22**: 285 ~ 304.
- 13 Giles C H, Macewan T H, Nakhwa S N, Smith D. Studies in adsorption, Part IV. A system of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.*, 1990, **3**: 3973 ~ 3993.
- 14 Brusseau M L, Rao P S C. Sorption nonideality during organic contaminant transport in porous media. *Crit. Rev. Environ. Control*, 1989, **19**: 221 ~ 231.
- 15 Gao J P, Maguhn J, Spitzauer P, Kettrup A. Sorption of pesticides in the sediment of the Teufelsweiher pond (Southern Germany). I: Equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH. *Wat. Res.*, 1998, **32**(5): 1662 ~ 1672.