

用一级动力学微分方程研究 流动法中红壤吸附铜动力学

兰叶青 林玉锁 薛家骅

(南京农业大学, 南京 210014)

摘要 本文主要运用一级动力学微分方程研究流动法中红壤吸附铜的动力学特征。实验结果表明,反应过程总速率受扩散作用的限制。在低吸附量区域里总速率由外表面扩散速率决定;在高吸附量区域里总速率由内表面扩散速率决定。在恒定温度和 pH 值后,红壤吸附铜的理论饱和吸附量 x_{∞} 几乎不受流速、浓度的影响,基本为一定值;相反实测饱和吸附量 x_{∞} 受流速及浓度的影响。理论 $x_{\infty} >$ 实测 x_{∞} 。

关键词 红壤,吸附,动力学,扩散。

随着人们对土壤中的微量元素营养和环境污染治理的重视,土壤对重金属离子吸附的研究也越来越多。然而到目前为止,大多数的研究工作是在一次平衡法中获得的,利用流动法研究有关因素对土壤吸附重金属离子动力学特征的影响工作还很少,而这一类工作能从另一方面提供有关土壤吸附机制的信息,因而有十分重要的实际意义。土壤是一个相当复杂的体系,土壤中重金属离子的吸附行为受多种因素的影响。本试验的目的就是为了探讨在流动法中,溶液的浓度、流速以及土壤样品量对红壤吸附铜动力学特征的影响,并为进一步的研究提供一定的依据。

一、样品与方法

(一) 供试样品

样品采自江西鹰潭,其有关基本性质见表 1。

表 1 样品土壤的基本性质

样品	pH	OM(%)	CEC(meq/100g土)	游离 Fe(%)
红壤	4.25	0.90	13.82	3.70

实验前土壤经风干后,研磨过 20 目筛孔,用 0.5mol/L CaCl₂ 溶液与土壤一起振荡 1 小时(水土比为 5:1),离心后弃去清液,再重复二

次,使之成为 Ca 饱和。多余的 CaCl₂ 溶液用少量去离子水洗去,直到用 AgNO₃ 试剂检查无 Cl⁻ 反应为止。风干后再研磨过 60 目筛孔,装入塑料瓶中待用。

(二) 方法

实验装置由①流动柱,②恒流泵,③自动部分收集仪,④恒温控制仪,⑤盛液器五个部分组成(图略)。试验时先在流动柱底部垫上一张定量滤纸,然后将一定量的土壤样品小心地加入到流动柱内,并使之铺展均匀,再在土样上方覆盖二张定量滤纸(防止溶液下流时冲出切口),溶液从流动柱上端流入,下端流出(让土壤被一定量溶液浸泡,以保持一定的水土比)。流出液由部分收集器自动收集。试验温度控制在 20±0.5℃,初始液 pH = 4.2。用原子吸附法测定流出液中 Cu²⁺ 浓度,再用初始液和流出液的浓度差计算出吸附量,并以吸附量 x 对时间 t 作图。所得数据再用一级动力学微分方程拟合作图。

二、结果与讨论

(一) 不同试验条件对吸附动力学特征的影响

1. 土壤样品量的影响

收稿日期: 1991 年 7 月 27 日

流速为 0.5 ml/min, Cu²⁺ 浓度为 10 ppm (由分析纯 CuSO₄ · 5H₂O 配制, 以下均同), 土样量分别为 0.25g、0.50g 和 1.00g。以吸附量 x 对时间 t 作图 (见图 1)。

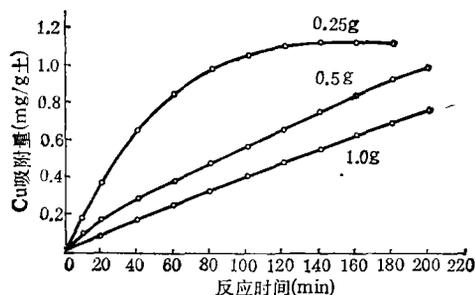


图 1 不同土样量吸附 Cu 的比较

由图1可见,土样量少,吸附速率大。

2. 流速的影响

土壤样品量为 0.25g, Cu²⁺ 浓度为 10ppm, 流速分别为 0.5ml/min, 1.0ml/min、1.5ml/min。以吸附量 x 为纵坐标, 时间 t 为横坐标作图(见图 2)。

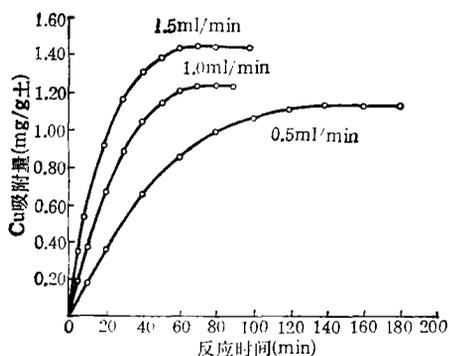


图 2 不同流速吸附 Cu 的比较

由图 2 可见,随着流速的增大,饱和吸附量增加,吸附速率也明显加快。

3. 浓度的影响

土壤样品量为 0.25g, 流速为 0.5ml/min, Cu²⁺ 浓度分别为 15、10、5ppm。以吸附量 x 对时间 t 作图(见图 3)。

由图 3 可见,随着 Cu²⁺ 浓度的增加, 饱和吸附量增加,速率也明显加快。

(二) 一级动力学微分方程拟合

在流动法中,土壤吸附 Cu²⁺ 过程总速率方

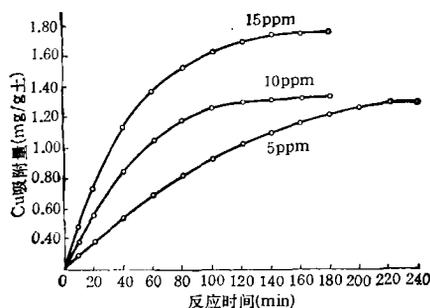


图 3 不同浓度吸附 Cu 的比较

程式可表示为:

$$\frac{dx}{dt} = k_a \cdot c(x_\infty - x) \quad (1)$$

式中, k_a 为表观速率常数, c 为 Cu²⁺ 的初始液浓度, x_∞ 为饱和吸附量, 也是一个常数, x 为时间 t 时的吸附量。

由于本试验采用流动法, Cu²⁺ 的浓度 c 基本恒定, 可视为常数, 故(1)式又可表示为:

$$\frac{dx}{dt} = k_a \cdot x_\infty \cdot c - k_a \cdot c \cdot x \quad (2)$$

由此可见, 过程总速率仅是吸附量 x 的函数。上式称为一级反应动力学微分方程。

将(2)式进一步改写为:

$$\frac{1}{c} \frac{dx}{dt} = k_a \cdot x_\infty - k_a \cdot x \quad (3)$$

若以 $\frac{1}{c} \frac{dx}{dt}$ 对 x 作图, 其直线斜率即为表观速率常数 k_a 。当 $\frac{1}{c} \frac{dx}{dt} = 0$ 时, 此时的 x 即为 x_∞ , 称之为理论饱和吸附量。 x 由实验数据求得, 而 $\frac{dx}{dt}$ 由曲线回归法求得^[1]。

不同条件时的曲线回归系数见表 2。

由表 2 数值可见, 曲线拟合结果令人满意。

将所得 $\frac{1}{c} \frac{dx}{dt}$ 对 x 作图, 得图 4、5。

由图 4、5 可见, 在低吸附量范围内, 各条件下实验数据点线性关系都很好, 表明在此区域内整个反应过程的限制步骤服从一级反应动力学规律。当吸附量增加到一定程度后, 实验数据点偏离直线, 速率随吸附量增大而降低的幅

表 2 不同条件曲线回归系数

系数	土样量-流速-浓度					
	0.25-1.50-10	0.25-1.00-10	0.25-0.50-10	0.25-0.50-15	0.25-0.50-10	0.25-0.50-5
a_0	-1.28×10^{-2}	-2.06×10^{-2}	-8.06×10^{-3}	-2.25×10^{-2}	-8.06×10^{-3}	-5.50×10^{-3}
a_1	6.66×10^{-2}	4.18×10^{-2}	2.11×10^{-2}	3.42×10^{-2}	2.11×10^{-2}	1.01×10^{-2}
a_2	-1.13×10^{-3}	-4.28×10^{-4}	-1.28×10^{-4}	-2.99×10^{-4}	-1.28×10^{-4}	-3.03×10^{-3}
a_3	8.26×10^{-6}	6.71×10^{-7}	2.11×10^{-7}	1.23×10^{-6}	2.11×10^{-7}	3.45×10^{-8}
a_4	-2.09×10^{-8}	6.94×10^{-9}	2.37×10^{-10}	-1.94×10^{-9}	2.37×10^{-10}	-4.67×10^{-12}
R^2	0.9997	0.9999	0.9998	0.9988	0.9998	0.9999
Se	7.89×10^{-3}	3.74×10^{-3}	5.20×10^{-3}	1.81×10^{-2}	5.20×10^{-3}	3.74×10^{-3}

度增大。表明整个过程的机制发生了变化。在初始阶段，直线斜率即为反应表观速率常数 k_a 。其延长线交于横坐标，交点处的 x 称为理论饱和吸附量。各条件下的 k_a 、 x_{∞} (理论)、 x_{∞} (实测) 的值见表 3。

由表 3 可知，在 Cu^{2+} 浓度相同时，流速不同， k_a 不同。流速大则 k_a 大；流速小则 k_a 小。表明速率与流速成正比关系。而另一方面，当

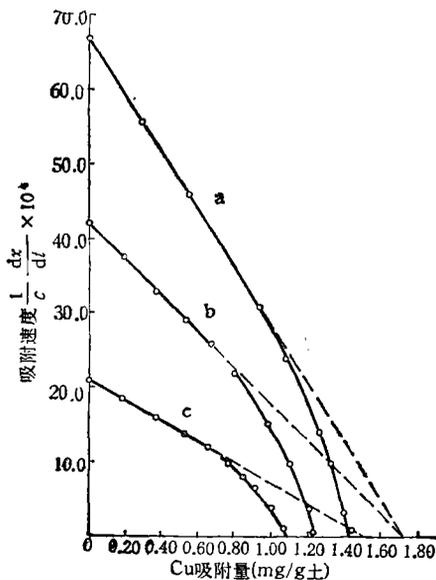


图 4 不同流速对吸附动力学曲线的影响
 土样量: a = 0.25g b = 0.25g c = 0.25g
 流 速: a = 1.50ml/min b = 1.00ml/min
 c = 0.50ml/min
 浓 度: a = 10ppm b = 10ppm c = 10ppm

流速相同时， Cu^{2+} 浓度不同， k_a 值却基本相同。对于流动体系的反应过程，紧靠固体颗粒表面的界面厚度与反应液的流速成正比，而扩

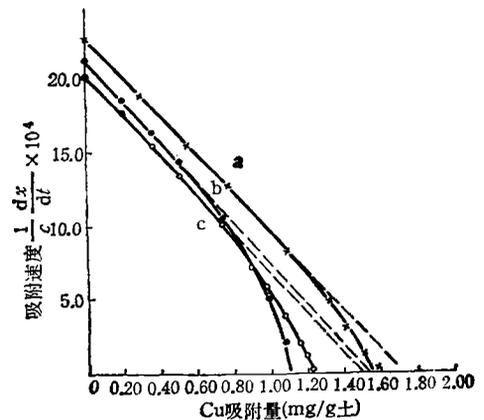


图 5 不同浓度对吸附动力学曲线的影响
 土样量: a = 0.25g b = 0.25g c = 0.25g
 流 速: a = 0.50ml/min b = 0.50ml/min
 c = 0.50ml/min
 浓 度: a = 15ppm b = 10ppm c = 5ppm

散速率系数与流速成正比^[2]。本实验结果与扩散过程的特点十分吻合，证明了过程存在着扩散效应。据此，我们认为反应过程初始阶段外扩散过程为限制因子。

此外，从图 4、5 和表 3 还可看出，在不同条件下，吸附过程后期阶段的曲线偏离程度是不相同的。一般流速大，浓度大，随吸附量 x 增大曲线偏离程度小，实测 x_{∞} 就大。而浓度小，流速小，随吸附量 x 增大，曲线偏离程度大，实测 x_{∞} 就小。这一现象是由内扩散过程升为整个过程的限制因子所造成。靠近固体颗粒外部的内表面比较容易被利用，而固体颗粒中心部分内表面难于被利用^[2]。所以开始出现转折处，扩散速率与初始阶段相比，降低幅度相应较慢。尔后，

表 3 不同条件的 k_d 、 x_{∞} (实测) 和 x_{∞} (理论) 值

名称 土样量-流 速-浓度	$k_d(\text{min}^{-1})$	x_{∞} (实测) (mgCu/g 土)	x_{∞} (理论) (mgCu/g 土)
0.25-1.5-10	3.89×10^{-3}	1.44	1.71
0.25-1.0-10	2.44×10^{-3}	1.23	1.71
0.25-0.5-10	1.39×10^{-3}	1.13	1.55
0.25-0.5-15	1.33×10^{-3}	1.59	1.71
0.25-0.5-10	1.39×10^{-3}	1.13	1.55
0.25-0.5-5	1.40×10^{-3}	1.19	1.78

随着扩散过程不断深入, 扩散速率降低幅度不断增加. 流速慢、浓度低, 扩散越慢, 被利用的内表面就越少^[2], 实测饱和和吸附量就越小; 反之, 流速大, 浓度大, 扩散越快, 被利用的内表面就越多, 实测饱和和吸附量就越大.

三、结 语

综上所述, 红壤吸附 Cu 的反应过程始终受扩散效应的影响, 起始为外扩散过程, 随后是内扩散过程. Sapek 在研究土壤吸附 Cu 动力学时曾指出, 整个吸附过程由两部分组成, 首先是 Cu^{2+} 从溶液向土壤固体外表面的快速扩散, 接着是 Cu^{2+} 进入土壤颗粒内细孔的慢扩散. Aringhieri^[3] 等人在研究土壤吸附 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 动力学时认为, 在连续不断搅拌下, 即降低外扩散的影响下, 整个吸附过程由内扩散控制, 而内扩散导致反应速率随吸附量的增加不断降低. 他们的研究结果与本文的结果十分相

似.

从表 3 数据还可看出, 尽管流速、浓度不等, 但其理论饱和吸附量 x_{∞} 基本相等. x_{∞} (实测) 小于 x_{∞} (理论). 流速、浓度小, 差值就大; 反之, 流速、浓度大, 差值就小. 这一结果是由内扩散效应所致. 据此也可得出, 在某一温度和 pH 条件下, 土壤的真正饱和吸附量为一定值, 其几乎不受流速、浓度因素的影响. 本实验方法测得的饱和吸附量不能视为最大饱和吸附量, 只有排除内扩散效应时的实测饱和吸附量才能认为是真正的 x_{∞} .

参 考 文 献

- 1 林玉锁, 薛家骅. 南京农业大学学报. 1990, 13(4 增): 137
- 2 吉林大学等校编. 物理化学(下册). 北京: 人民教育出版社, 1979: 170—175
- 3 Aringhieri R, Carrai P, Petruzzelli G. *Soil Sci.*, 1985, 139(3): 197

(上接第 30 页)

射光谱时, λ_{ex} 345nm, 狭缝 8nm, λ_{em} 由 350 nm 扫描, 狭缝 2nm.

三、结 语

由芘起始合成的 1-羟基芘, 经元素分析、质谱分析、核磁共振谱图解析证明了确为 1-羟基芘; 给出了样品的紫外光谱、红外光谱和荧光激发光谱与发射光谱. 综合这些结果证明合成物是质量上等的高纯 1-羟基芘标样.

致谢 马立斌同志对核磁共振谱图、王维国同志对质谱的裂解过程协助解析, 特致谢意.

参 考 文 献

- 1 Jongeneelen F J et al. *Scand. J. Work Environ. Health.* 1986, 12:137
- 2 Clonfero E et al. *Int. Arch. Occup. Environ. Health.* 1989, 136:14
- 3 Zhenhua Zhao et al. *Sci. Total Environ.* 1990, 92: 145
- 4 Vainio H et al. *Complex Mixtures and Cancer Risk.* Lyon IARC, 1990: 215—220
- 5 Porro Thomas J et al. *J. AOAC.* 1973, 56(7): 607

A Study on the Mechanism of Biological Removal of Phosphorus-Microbial Composition of the Activated Sludge in a Sequencing Batch Reactor.

Zhou Yuexi Qian Yi et al. (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084): *Chin. J. Environ. Sci.*, **13**(4), 1992, pp. 2—4

In this paper, the microbial composition of the activated sludge in a sequencing batch reactor, which can effectively remove phosphates from waste water, was investigated. Experimental results demonstrate: (1) The population of bacteria in the mixed liquor of activated sludge during steady operation stage was much larger than that during the start-up stage (about 26 times larger). (2) The predominant genus during the start-up stage was aeromonas and pseudomonas came second (with no acinetobacter found), while the predominant genera during the steady operation stage were pseudomonas and aeromonas (with a limited number of acinetobacter present).

Key words: phosphorus, activated sludge, phosphate removal.

Investigation on the Kinetic Characteristics of Copper Adsorption on Red Earth in Flow Method by Utilizing First-Order Kinetic Differential Equation.

Lan Yeqing et al. (Nanjing Agricultural University, Nanjing 210014): *Chin. J. Environ. Sci.*, **13**(4), 1992, pp.5—8

The kinetic characteristics of adsorption of copper on red earth in flow method was investigated by utilizing a first-order kinetic differential equation. Results show that the rate of copper adsorption is affected by diffusion. Specifically, the rate of the process is dominated by external diffusion when the adsorption is at lower levels and by the internal diffusion when the adsorption is at higher levels. At a given temperature and pH value, the theoretical saturated adsorption amount of copper is basically a constant and independent of flow rate and concentration of the solution under study. However, the experimentally determined saturated adsorption amount of copper was found to be significantly affected by the flow rate and concentration of the solution and smaller than the theoretical saturated adsorption amount.

Key words: red earth, adsorption of copper, diffusion.

Influence of Acidic Mining Waste Water on Water Quality of Lean River.

Lin Yuhuan, Li Qi (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica): *Chin. J. Environ. Sci.*, **13**(4), 1992, pp. 9—14

The lean river, especially in the region of waste water discharging point, was seriously polluted by mining waste water. The pH values of the river water were sometimes observed to be lower than 6.5 during flood season, the concentrations of heavy metals (Cu, Zn, Pb, Cd etc.) in the river water were close to or even obviously higher than the national standards of water quality. Furthermore, simulation calculation indicates that, at pH values lower than 6.5, most of the heavy metals existed in the water in the form of ions,

resulting in even higher toxicity to fishes. The heavy metals were also found to be accumulated in the sediment of the river. Besides, the elements like Al, Fe, Mn etc, also exerted negative influence on the treatment of drinking water and fishery.

Key words: mining waste water, heavy metals, water pollution.

Application of Discrete Multicriteria Optimization Decision Model (DMODM) in EQDSS.

Wang Jinnan (Chinese Research Academy of Environmental Sciences 100012): *Chin. J. Environ. Sci.* **13**(4), 1992, pp.15—19

DMODM is a model that can solve a sort of decisive optimization problems which are formed by discrete values of a number of decisive variables and have multicriteria for assessment of alternatives. This essay briefly describes the principle, solving methods-dominated approximation method and reference point approach of the model, as well as its application and effect in the National Environmental Quality Decision Support System (NEQDSS).

Key words: discrete multicriteria decision model, optimization decision problem, discrete package.

Study on Warning System of Environmental Impact Assessment.

Chen Zhijian, Chen Guojie (Institute of Mountain Disasters and Environment, Academia Sinica, Chengdu 610015): *Chin. J. Environ. Sci.*, **13**(4), 1992, pp.20—23

This paper discusses the concept and integrative principle, hierarchical principle and practicable principle of the environmental impact warning assessment, defines the warning standard according to the environmental quality index, proposes mathematical models for the poor or worse state warning, deterioration trend warning and deterioration speed warning, and gives a case of the environmental impact warning assessment of the Three Gorges Hydraulic Engineering on the Yangtze River in China.

Key words: environmental impact assessment, environmental impact warning, environmental deterioration.

Study on the Accumulation of Deposits in Waste Water Stabilization Pond.

Fan Xiaojun, Qian Yi (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084): *Chin. J. Environ. Sci.*, **13**(4), 1992, pp.24—26

Results of the researches on the accumulation of deposits in waste water stabilization pond was summarized. Based on the analysis of the origin and composition of the deposits the authors suggested that the deposits are composed of two fractions: biodegradable and non-biodegradable. A theoretical model describing the accumulation of benthic deposits was hence established. According to the model, the following conclusions could be drawn: (1) the amount of the accumulation of non-biodegradable is directly proportional to the operation time of the pond; (2) the accumulation of biodegradable part of the deposits will not surpass a maximum value; and (3) the accumulation of pond benthic deposits is closely related to the quantity and quality of influents as