

城郊小河流沉积物吸附 Pb^{2+} 的动力学过程

史贵涛, 陈振楼*, 毕春娟, 孙超, 孙月娣, 许世远

(华东师范大学地理信息科学教育部重点实验室, 上海 200062)

摘要: 采用分批试验法, 对城郊小河流沉积物吸附 Pb^{2+} 过程进行了研究, 探讨了 Pb^{2+} 吸附的动力学过程和机制. 结果表明, 随着溶液中沉积物质量增大, 达到吸附平衡所需时间变短, 单位沉积物吸附量和达到吸附平衡后溶液中 Pb^{2+} 浓度变低, 沉积物含量大于 $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时对溶液中 Pb^{2+} 的去除率超过 95%, Pb^{2+} 在沉积物上吸附的动力学过程符合假二级动力学模型, 该模型拟合的平衡吸附量也更接近真实值, Pb^{2+} 初始吸附速率与初始溶液中沉积物质量无明显的相关性. 随溶液中沉积物浓度的增加, 吸附速率常数逐渐增大, 化学吸附所起的作用也越显著, 较高浓度沉积物吸附 Pb^{2+} 的动力学机制能较好符合 Elovich 方程, 但较低浓度沉积物时则相对较差. 从吸附速率来看, 溶液中沉积物质量较高时, 内扩散是整个吸附过程速率的控制步骤, 沉积物含量较低时, 吸附速率存在多级线性过程, 初始阶段非均相扩散是主要控制步骤, 但随着时间的延长, 其吸附过程转变为沉积物内部的扩散过程.

关键词: Pb^{2+} ; 沉积物; 动力学模型

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)06-

Kinetics of Adsorption of Pb^{2+} onto Small River Sediment

SHI Gui-tao, CHEN Zhen-lou, BI Chun-juan, SUN Chao, SUN Yue-di, XU Shi-yuan

(Key Laboratory of Geographic Information Science, Ministry of Education, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: The batch experiments of adsorption of Pb^{2+} onto small river sediments were conducted. The kinetics of the sorption process was analyzed. The results showed that the equilibrium time of adsorption increased with the increasing of sediment mass in solution, while both adsorbed Pb^{2+} on per unit of sediment and Pb^{2+} concentration in the solution after equilibrium decreased. More than 95% of Pb^{2+} in solution was removed when sediment contents larger than $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Both pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetics were tested and it was found that the latter gave a better explanation of the adsorption process. The equilibrium adsorption capacities calculated from the pseudo-second-order model could represent the true value. There was no significant correlation between initial adsorption rate of Pb^{2+} and the amount of sediment in solution. However, the pseudo-second-order rate constant increased in the solution with more adsorbent, namely chemical adsorption controlled the process. Elovich equation could explain the mechanism of sorption in the solution with higher contents of sediment; nevertheless, the process of low concentration of adsorbent adsorbing Pb^{2+} disagreed well with Elovich equation. In terms of adsorption rate in the sorption, intra-particle diffusion dominated in the more sediment solution. On the other hand, multi-linearity was presented for the adsorption rate in less adsorbent solution. The first, sharper portion represented adsorption on the external surface. The second portion indicated Pb^{2+} diffused gradually into the interior of particles and intra-particle diffusion controlled.

Key words: Pb^{2+} ; sediment; kinetics model

随着工业化和城市化进程的加快, 大量含有重金属的废物排入环境. 重金属进入环境后极难降解, 并可在多种环境介质中累积, 对人类健康存在严重潜在危害, 因此有学者将其称之为“化学定时炸弹”^[1]. 虽然废水中的重金属可以通过如絮凝-沉淀使重金属得以去除, 但很多经过处理的废水仍不能达到相关的排放标准或地表水质量标准. 因此, 当这些未达标废水排入自然水体后, 吸附作用就成为去除水体中重金属的重要途径, 沉积物则成为重金属的最终归宿.

近年来, 国内外学者针对重金属在沉积物上的富集、吸附、解析等过程做了大量研究, 发现重金属在沉积物上的吸附过程受到多种因素的影响, 如水体 pH 值、水体中悬浮颗粒物浓度、水体中离子强

度、环境温度等^[2~5]. 已有重金属离子等温吸附的研究, 但大多集中在特定吸附剂(如蒙脱石、伊利石等), 河流沉积物也多关注于大河流^[6,7]. 随着城市的扩张, 城郊小河道沉积物污染越来越严重^[8], 重金属离子在这些小河道沉积物上吸附的研究则鲜见报道. 此外, 沉积物吸附重金属离子的研究多集中在影响因子辨识、等温吸附模型探讨等^[9,10]. 相对而言, 重金属离子在沉积物上吸附的动力学过程和机制研究则较为薄弱.

收稿日期: 2008-06-19; 修订日期: 2008-09-11

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(40730526); 国家自然科学基金基金项目(40701164); 上海市海洋局 908 专项(HAD1, HAD2); 上海市环保局招标项目

作者简介: 史贵涛(1982~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为城市水资源与水环境. E-mail: gt-shi@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zlchen@geo.ecnu.edu.cn

Pb 是人体的非必需元素,可以通过食入、吸入等各种途径进入人体,毒害人体的神经系统和脑功能^[1]。由于化石燃料的燃烧、工业生产等因素,大量的 Pb 被释放进入环境,在环境介质(如地表灰尘等)^[2]中大量累积,在一定的外力条件下极容易进入水环境,因此探讨 Pb²⁺ 在沉积物上的吸附机制具有重要的现实意义。本试验以上海郊区小河道自然沉积物为研究对象,重点探讨水体中 Pb²⁺ 在沉积物上吸附的动力学过程和机制,对正确理解 Pb 的地球化学循环过程具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 实验材料

沉积物采自上海郊区小河道,样品采集采用抓斗式采泥器,采样深度为 0~20 cm。沉积物装入聚乙烯塑料袋中密封,带回实验室冷冻保存。沉积物在自然条件下风干后,去除杂物,取出一部分用于测定粒度、pH 值和可溶性盐分,剩余部分用玛瑙碾钵研磨成粉末后,过 100 目(<154 μm)尼龙网筛用于测定有机碳含量,过 240 目(<63 μm)尼龙网筛用于等温吸附模拟实验。

1.2 实验设计

准确称取 0.1、0.3、0.6、1、2 和 3 g 沉积物样品于 1.5 L 的广口聚乙烯塑料瓶中,向其中加入用 Pb(NO₃)₂ 配制的 2 mg·L⁻¹ Pb²⁺ 溶液 500 mL。吸附实验在 25℃±3℃ 下进行,振荡频率为 250 r·min⁻¹,振荡时间为 150 min。不同时间间隔取样,每次取上层悬浊液 10 mL 经 0.45 μm 滤膜过滤,立即测定滤液的理化参数,然后加硝酸酸化,用于测定滤液中 Pb 的含量。实验过程中所有容器均经 10% 的稀 HNO₃ 浸泡 24 h 以上,依次经自来水、一级去离子水冲洗 3 次以减少污染。实验中所用试剂均为优级纯试剂。

1.3 测试方法

沉积物 pH 值采用玻璃电极法测定,粒度的测定采用 LS13320 型激光粒度分析仪,可溶性盐分的测定采用电导法,有机碳的测定采用重铬酸钾氧化-外加热法。Pb 的测定采用 PE 公司的 AAS800 型原子吸收光谱仪。

2 吸附过程的动力学理论模型

吸附作用的动力学过程主要包括化学反应和离子扩散^[3]。一方面,吸附剂表面含有大量官能团,可以与自由金属离子形成配合物,同时吸附剂表面的大量离子可以与溶液中的金属离子通过离子交换反

应来吸附自由金属离子;另一方面,金属离子可以通过扩散作用穿过吸附剂表面的液膜,进入颗粒物内部的微孔。因此,决定吸附剂吸附能力的是颗粒物表面积、表面的物理化学性质及可供自由金属离子吸附的活性空位点数量等。吸附的动力学过程,即吸附质和吸附剂的相互作用,可以通过几种动力学模型来进行模拟。

2.1 假一级动力学模型

在水-沉积物吸附体系中,由于沉积矿物组成较为复杂,且颗粒物表面的物理和化学性质并不均匀,因此用一级或二级吸附速率方程对吸附的动力学过程进行描述往往存在误差。Lagergren 提出的假一级动力学模型(pseudo-first-order)^[4]在重金属离子等温吸附研究中曾得到较多应用,其表示为:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t) \quad (1)$$

对边界条件 $t = 0$ 到 $t = t$ 和 $q_t = 0$ 到 $q_t = q_t$ 积分,方程(1)可转为:

$$\log\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = \frac{k}{2.303}t \quad (2)$$

式中, q_e 为平衡时沉积物的吸附量(mg·g⁻¹); q_t 为 t 时刻单位沉积物的吸附量(mg·g⁻¹); k 为假一级动力学模型的吸附速率常数(L·min⁻¹);

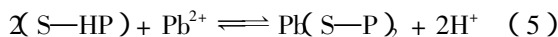
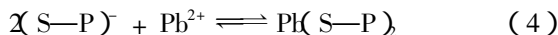
(2)式可以重排,转换成线性方程形式:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k}{2.303}t \quad (3)$$

通过数据 $\log(q_e - q_t) - t$ 可以拟合出吸附的假一级动力学方程,通过直线方程可得吸附速率常数 k 。如实验结果不符合该动力学模型,说明 $k(q_e - q_t)$ 不能代表沉积物表面可供吸附的活性空位点数量,同时 $\log(q_e)$ 不等于利用点 $\log(q_e - q_t) - t$ 拟合的方程截距。利用该模型对实验结果进行拟合,关键参数 q_e 必须得知,然而在水-沉积物吸附体系中,实验设计时间范围内很难准确获得,因此假一级动力学模型有时并不能很好地描述吸附的动力学过程。

2.2 假二级动力学模型

沉积物表面包含大量极性官能团,如—CHO、—OH、—COOH等,这些官能团在金属离子吸附过程中起主要作用,Coleman 等^[15]曾用这些极性位中的 H⁺ 与 Cu²⁺ 的交换来探讨泥炭对 Cu²⁺ 的吸附过程,借鉴这一思路,Pb²⁺ 在沉积物上的吸附机制可表示为:



式中 $(\text{S-P})_i$ 和 $(\text{S-HP})_i$ 均表示沉积物表面的极性位 , 上述 2 个反应速率微分式可表示为 :

$$\frac{d(\text{S-P})_i}{dt} = k[(\text{S-P})_0 - (\text{S-P})_i]^2 \tag{6}$$

$$\frac{d(\text{S-HP})_i}{dt} = k[(\text{S-HP})_0 - (\text{S-HP})_i]^2 \tag{7}$$

式中 $(\text{S-P})_i$ 和 $(\text{S-HP})_i$ 表示 t 时刻沉积物上已被 Pb^{2+} 占用的活性点的数量 $(\text{S-P})_0$ 和 $(\text{S-HP})_0$ 表示沉积物达到平衡时 Pb^{2+} 可利用的活性点的数量 .

综合 (6) 和 (7) , Pb^{2+} 在沉积物上吸附的动力学模型 , 即假二级动力学 (pseudo-second-order) 方程可以表示为 :

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \tag{8}$$

对边界条件 $t = 0$ 到 $t = t$ 和 $q_t = 0$ 到 $q_t = q_t$ 积分 , 方程 (8) 可转为 :

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + kt \tag{9}$$

(9) 式可以重排 , 转换成线性方程形式 :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \left(\frac{1}{q_e}\right)t \tag{10}$$

(10) 式中 $h = kq_e^2$ 为 $t \rightarrow 0$ 时的吸附速率 , 即初始吸附速率 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) ; q_e 为平衡时沉积物的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ; q_t 为 t 时刻单位沉积物的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ; k 为假二级动力学模型的吸附速率常数 [$\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$] 通过数据 t/q_t - t 可以拟合出吸附的假二级动力学方程 , 通过直线方程可得动力学参数 k 、 h 和 q_e .

2.3 叶诺维奇动力学模型

叶诺维奇 (Elovich) 方程侧重描述吸附的不同动

力学机制 , 因此较适用于反应过程中活化能变化较大的过程 , 表示为 :

$$\frac{dq_t}{dt} = a \exp(-bq_t) \tag{11}$$

式中 , a 为初始 ($t \rightarrow 0$) 吸附速率常数 [$\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$] ; b 为吸附过程中的解析速率常数 [$\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$] , 其倒数 ($1/b$) 可反映吸附剂表面覆盖率的变化情况 ; q_t 为 t 时刻单位沉积物的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) .

对边界条件 $t = 0$ 到 $t = t$ 和 $q_t = 0$ 到 $q_t = q_t$ 积分 , 重排 , 方程 (7) 可转为线性形式 :

$$q_t = b \ln(ab) + b \ln(t) \tag{12}$$

通过数据 q_t - t 可以拟合出吸附的一元线性方程 , 通过直线方程可得参数 a 和 b .

2.4 内扩散模型

通过内扩散模型可以探讨内扩散过程是否在离子吸附过程中占主导地位 , 模型为 :

$$q_t = kt^{1/2} \tag{13}$$

式中 , k 为内扩散过程的速率常数 [$\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$] ; q_t 为 t 时刻单位沉积物的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) . 通过 q_t - $t^{1/2}$ 的线性相关性可以验证扩散在重金属离子吸附过程中的作用 , 通过拟合方程可得到参数 k .

3 结果与讨论

3.1 沉积物的基本理化参数

吸附试验所用沉积物的基本理化参数如表 1 . 可以看出 , 沉积物略显碱性 , 有机碳含量处于中等水平 , 沉积物颗粒相对较细 , 其中粘粒 ($< 2 \mu\text{m}$) 的含量为 11.7% , 粉砂粒 ($2 \sim 20 \mu\text{m}$) 的含量 (质量分数) 占到 40.4% .

表 1 沉积物的基本理化参数

Table 1 Physicochemical characterization of sediment in the mall river

pH 值	可溶性盐分/ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	有机碳含量/%	中值粒径/ μm	平均粒径/ μm	Pb 含量/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	吸附平衡液 pH 值
7.54	175.33	0.61	19.08	12.22	19.5	7.31

3.2 不同浓度沉积物对 Pb^{2+} 的吸附

Pb^{2+} 在不同浓度沉积物上的吸附过程见图 1 . 可以看出 , 随着溶液中沉积物浓度的减小 , 达到吸附平衡所需的时间变长 . 总体来看 , 除 0.1 g 沉积物外 , 溶液中 Pb^{2+} 在 20 min 内基本达到平衡 . 溶液中沉积物质量越高 , 单位沉积物吸附量越低 .

由图 2 可知 , 随着沉积物质量的增加 , 达到动态吸附平衡后 , 溶液中 Pb^{2+} 浓度大幅降低 . 除 0.1 g 吸

附体系外 , 其余浓度沉积物在吸附平衡后浓度均低于 $0.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 0.1 g 沉积物吸附体系中平衡浓度为 $0.35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 另一方面 , 随着沉积物质量的增加 , 吸附率迅速上升 , 以 0.1 ~ 0.3 g 最为突出 , 随沉积物质量的增加 , 提供的活性点位数量增多 , 大量 Pb^{2+} 被吸附 . 除 0.1 g 吸附体系外 , 其余沉积物对溶液中 Pb^{2+} 的吸附率均在 95% 以上 , 说明水体中较高浓度的沉积物对 Pb^{2+} 具有极强的吸附能力 , 从而能大大

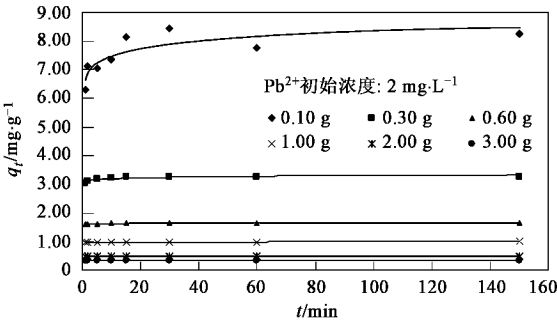


图 1 Pb²⁺ 在不同浓度沉积物上随时间的吸附过程
Fig.1 Adsorption of Pb²⁺ on different mass of sediment
(six different amounts)

提高水体的自净能力,但同时由于颗粒物吸附了大量金属离子,沉降后成为潜在二次污染源.

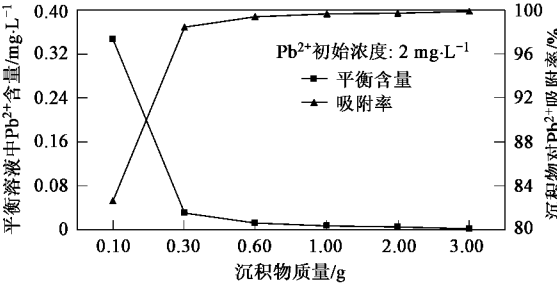


图 2 不同浓度沉积物对 Pb²⁺ 的吸附率及溶液平衡浓度
Fig.2 Percentage of adsorbed Pb²⁺ and the
equilibrium concentrations

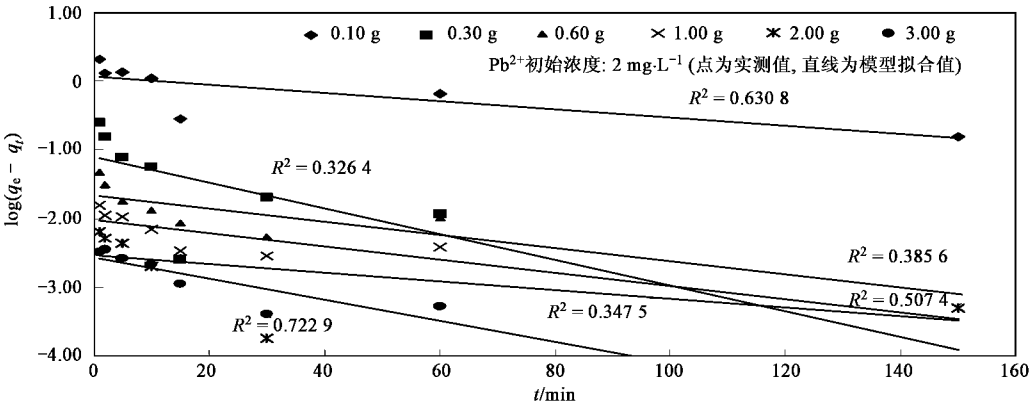


图 3 Pb²⁺ 在沉积物上的假一级动力学吸附模型
Fig.3 Pseudo-first-order sorption kinetics of Pb²⁺ onto sediment

表 4 列出了各种吸附剂对 Pb²⁺ 吸附的动力学模型,可以看出理论动力学模型类型与吸附剂种类不存在明显的关系.有学者研究指出,在吸附质初始浓度较高时,吸附过程一般遵循假一级反应动力学

3.3 Pb²⁺ 在沉积物上吸附的动力学过程

用假一级动力学方程拟合的不同质量沉积物吸附动力学曲线(图 3).可以看出,假一级动力学模型对 Pb²⁺ 在不同浓度沉积物上吸附过程的描述较差,说明吸附实验中所得 q_e 值同理论模型拟合值存在一定偏差,假一级动力学模型不能较好地解释吸附的动力学过程.相比较,假二级动力学模型对 Pb²⁺ 吸附的动力学过程拟合极好(图 4),拟合的相关参数列于表 2,可以看出, Pb²⁺ 的初始吸附速率 h 与初始溶液中吸附质浓度无明显的相关性.由于假二级动力学方程可以很好描述 Pb²⁺ 的吸附过程,因此通过模型拟合的 q_e 值更接近真实值.随溶液中沉积物浓度的升高,平衡吸附量减小.总体上看,随着溶液中沉积物浓度的增加,吸附速率常数 k 值逐渐增大.这是由于随着沉积物质量的增加,单位体积溶液中颗粒物数量增多,因此可供自由 Pb²⁺ 吸附的活性空位点数量增加,有利于吸附作用的进行.由此可以看出,假二级动力学模型更适用于描述城郊河道沉积物对 Pb²⁺ 的吸附过程. q_e 和 k 对溶液中沉积物浓度 c ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 分别进行非线性拟合,结果见表 3.可以看出 2 组非线性拟合效果均较好 ($F \gg p$),将 2 组函数和方程 (10) 联解可以得到 q_t 随溶液中沉积物浓度 c 和时间 t 变化的复合关系式:

$$q_t = \frac{15.59073c^{-0.0526}t}{1 + 8.22817c^{0.8992}t}$$

模型,而吸附质初始浓度较低时,吸附过程一般符合假二级反应动力学模型^[16].本研究中 Pb²⁺ 的初始浓度相对较低,假二级动力学模型要也更适用于城郊小河道沉积物吸附 Pb²⁺ 的过程.

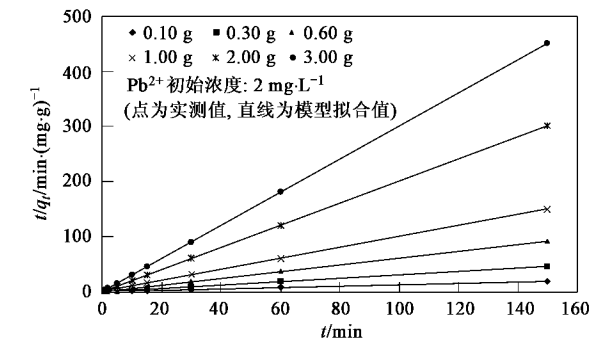


图 4 Pb^{2+} 在沉积物上的假二级动力学吸附模型

Fig.4 Pseudo-second-order sorption kinetics of Pb^{2+} onto sediment

表 2 Pb^{2+} 在沉积物上吸附的假二级动力学模型拟合参数				
Table 2 Pseudo-second-order sorption kinetic parameters for the sorption of Pb^{2+} on sediment				
沉积物质量 /g	h /mg·(g·min) ⁻¹	q_e /mg·g ⁻¹	k /g·(mg·min) ⁻¹	R^2
0.10	10.940 9	8.257 6	0.160 5	0.999 3
0.30	25.316 5	3.274 4	2.361 2	1
0.60	18.115 9	1.645 5	6.690 2	1
1.00	14.903 1	0.995 6	15.034 6	1
2.00	23.148 1	0.498 2	93.251 2	1
3.00	7.490 6	0.333 0	67.568 6	1

表 3 平衡吸附量和吸附速率常数与溶液沉积物浓度的非线性拟合				
Table 3 Curve estimate between sediment contents and equilibrium adsorption capacities as well as adsorption rate constants				
参数	拟合关系	p 值	F 值	R^2
q_e - c	$q_e = 1.894\ 8c^{-0.951\ 8}$	0.000	2\ 860	0.999
k - c	$k = 4.342\ 5c^{1.851\ 0}$	0.000	134.35	0.971

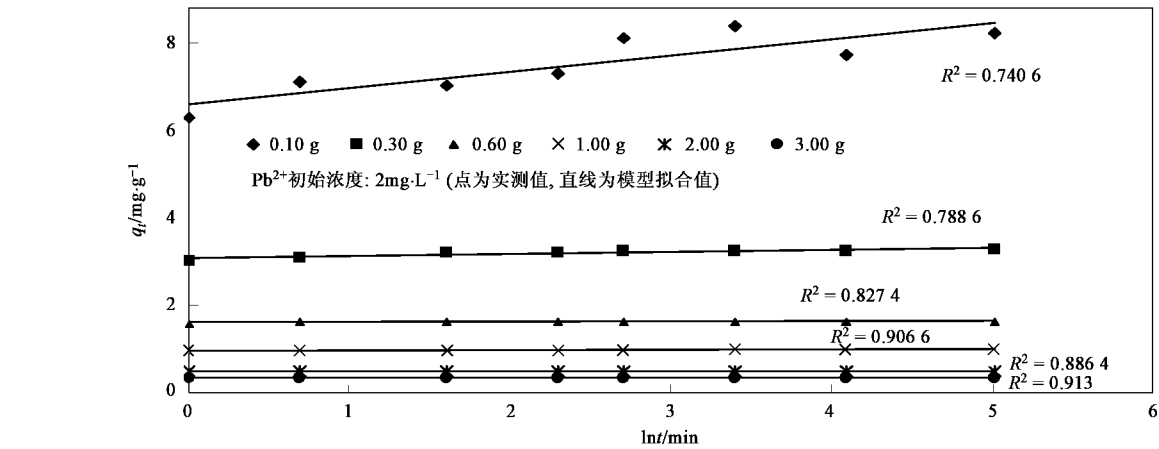


图 5 Pb^{2+} 在沉积物上的叶诺维奇(Elovich)动力学吸附模型

Fig.5 Elovich sorption kinetics of Pb^{2+} onto sediment

表 4 不同吸附剂对 Pb^{2+} 吸附的动力学过程模型		
Table 4 Kinetic order of interaction between different adsorbents and Pb^{2+}		
吸附剂	理论模型类型	参考文献
泥炭	假二级动力学方程	[17]
高岭土	假一级动力学方程	[18]
小粒状活性炭	假一级动力学方程	[19]
花生壳燃烧炭	假一级动力学方程	[19]
沼气残留物	假一级动力学方程	[20]
生物高聚物	假一级动力学方程	[21]
尼姆树(Neem)叶	假二级动力学方程	[13]

同前述 2 种动力学模型相比较 ,Elovich 动力学模型描述的是吸附体系的动力学机制 :包括吸附质的本体和界面扩散 ,颗粒物表面的活化与去活化作用等 ,因此其更适用于吸附体系中活化能变化较大 ,即吸附剂化学组分较为复杂且非均一的过程 .从图 5 可以看出 ,沉积物质量越大 ,Elovich 方程拟合的效果越好 ($R > 0.9$) ,说明吸附体系中颗粒物较多时 ,提供的活性空位点位的数量较多 , Pb^{2+} 主要吸附在颗粒物表面 ,在这一过程中化学吸附所起的作用较为显著^[9,22] ,也说明 Pb^{2+} 在小河道沉积物上的吸附机制属于活化能变化较大的复杂反应过程 .反之 ,当吸附体系中沉积物较少时 ,其吸附过程较为缓慢 ,相对较大质量沉积物 ,颗粒物表面的覆盖率增加 (Elovich 方程中 $1/b$)较少 ,因此吸附活化能增加的比例系数也较小 ,故吸附体系中沉积物含量较低时拟合效果相对较差 .已有学者研究指出 ,Elovich 方程较适用于物质组成较为复杂的吸附剂 (如沉积物和土壤)界面上的过程^[23,24] ,但均未充分考虑吸附体系中吸附剂含量的影响 .本试验发现 ,当吸附体系中沉积物含量较低时 ,Elovich 方程对吸附作用的动力学机制过程模拟效果较差 .

Pb^{2+} 在沉积物上的吸附过程一般可分为 3 个阶段,第 1 阶段为溶液中的 Pb^{2+} 输移到颗粒物液膜周围,第 2 阶段从液膜被吸附到颗粒物表面,最后为表面向内部的转移与转化,即扩散作用.一般来说,前 2 个阶段速率较快,最后一个阶段速率较慢,因此整个吸附过程的速率由最后一个过程决定.通过吸附过程的 $q_t-t^{1/2}$ 图可知(图 6),沉积物质量较大时,线性关系良好,表明吸附过程中存在内扩散,且是整个吸附过程速率的控制步骤,但从图 6 看出这些内扩散拟合方程均不过原点,表明内扩散并非唯一的速率控制步骤.当吸附体系中沉积物质量较小时,以 0.1 g 沉积物最为明显,存在多级线性过程^[13].第 1 级过程,线性斜率较大阶段,表示 Pb^{2+} 在沉积物表面的吸附过程,即非均相扩散过程,这一过程所需时间相对较短,约 20 min 左右,第 2 级过程,吸附速率相对较慢,主要表示 Pb^{2+} 通过扩散作用,从颗粒物表面逐步进入颗粒物内部(微孔)的过程.

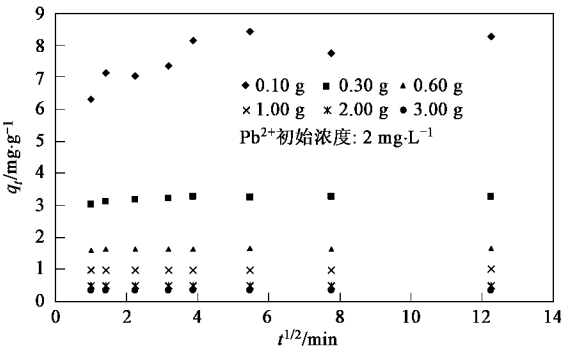


图 6 Pb^{2+} 在沉积物上的内扩散模型

Fig.6 Intra-particle diffusion kinetics of Pb^{2+} onto sediment

4 结论

(1) 溶液中沉积物质量是影响 Pb^{2+} 吸附的重要因素,随吸附剂质量增大,达到吸附平衡所需要的时间变短,单位沉积物吸附量和达到吸附平衡后溶液中 Pb^{2+} 含量均变低,对溶液中 Pb^{2+} 的吸附率增大,当沉积物含量大于 $0.6\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时对溶液中 Pb^{2+} 的去除率超过 95%.

(2) Pb^{2+} 在沉积物上吸附的动力学过程符合假二级动力学模型; Pb^{2+} 的初始吸附速率与初始溶液中沉积物质量无明显的相关性;随吸附剂浓度的增加,吸附速率常数逐渐增大.

(3) 高浓度沉积物吸附 Pb^{2+} 的动力学机制能较好符合 Elovich 方程,低浓度沉积物则相对较差;吸附体系中沉积物浓度越高,化学吸附所起的作用也

越显著;溶液中沉积物质量较高时,内扩散是整个吸附过程速率的控制步骤,但并非唯一的速率控制步骤;溶液中沉积物含量较低时,吸附速率存在多级线性过程,初始阶段($< 20\text{ min}$)非均相扩散是吸附速率的控制步骤,但随着吸附的进行,其吸附过程转变为沉积物内部的扩散过程.

参考文献:

[1] Stigliani W M , Doelman P , Salomons W , *et al.* Chemical time bombs-Predicting the unpredictable[J]. Environment , 1991 , **33** : 4-30.

[2] Dali-youcef N , Ouddane B , Derriche Z. Adsorption of zinc on natural sediment of Tafna River (Algeria) [J]. J Hazard Mater , 2006 , **137** : 1263-1270.

[3] Jain C K , Singhal D C , Sharma M K. Adsorption of zinc on bed sediment of River Hindon : adsorption models and kinetics[J]. J Hazard Mater , 2004 , **114** : 231-239.

[4] Yavuz Ö , Altunkaynak Y , Güzel F. Removal of copper , nickel , cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite[J]. Water Res , 2003 , **37** : 948-952.

[5] 王国平 , 刘景双 , 张君枝 , 等. 湿地表层沉积物对重金属的吸附研究[J]. 农业环境科学学报 , 2003 **22** (3) 325-328.

[6] Ho Y S , McKay G. The sorption of lead(II) ions on peat [J]. Water Res , 1999 , **33** (2) : 578-584.

[7] Wang Y J , Jia D A , Sun R J , *et al.* Adsorption and cosorption of tetracycline and copper(II) on montmorillonite as affected by solution pH [J]. Environ Sci Technol , 2008 , **42** (9) : 3254-3259.

[8] 刘伟 , 陈振楼 , 许世远 , 等. 上海市小城镇河流沉积物重金属污染特征研究[J]. 环境科学 , 2006 **27** (3) 538-543.

[9] Ho Y S , Porter J F , McKay G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat : copper , nickel and lead single component system[J]. Water Air Soil Poll , 2002 , **141** : 1-33.

[10] Abate G , Masini J C. Influence of pH , ionic strength and humic acid on adsorption of Cd(II) and Pb(II) onto vermiculite[J]. Colloid Surface A , 2005 , **262** : 33-39.

[11] Freedman R , Olson L , Hoffer B J. Toxic effects of lead on neuronal development and function[J]. Environ Health Persp , 1990 , **89** : 27-33.

[12] 史贵涛 , 陈振楼 , 许世远 , 等. 上海城市公园土壤及灰尘中重金属污染特征[J]. 环境科学 , 2007 **28** (2) 14-18.

[13] Bhattacharyya K G , Sharma A. Adsorption of Pb(II) from aqueous solution by *Azadirachta indica* (Neem) leaf powder[J]. J Hazard Mater , 2004 , **113** : 97-109.

[14] Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances [J]. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar , **24** (4) : 1-39.

[15] Coleman B T , McClung A C , Moor D P. Formation constants for Cu(II)-peat complexes[J]. Science , 1956 , **123** : 330-331.

[16] Azizian S. Kinetic models of sorption A theoretical analysis[J]. J Colloid Interf Sci , 2004 , **276** (1) : 47-52.

[17] Ho Y S , Ng J C Y , McKay G. Removal of lead(II) from effluents by

sorption on peat using second-order kinetics[J]. Sep Sci Technol , 2001 , **36** (2) :241-261 .

[18] Orumwense F F O. Removal of lead from water by adsorption on a kaolinitic clay[J]. J Chem Technol Biotechnol , 1996 , **65** :363-369 .

[19] Periasamy K , Namasivayam C. Adsorption of $Pb(II)$ by peanut hull carbon from aqueous solution[J]. Sep Sci Technol , 1995 , **30** (10) : 2223-2237 .

[20] Namasivayam C , Yamuna R T. Adsorption of direct red 12 B by biogas residual slurry : Equilibrium and rate processes[J]. Environ Pollut , 1995 , **89** (1) : 1-7 .

[21] Seki H , Suzuki A. Adsorption of lead ions on composite biopolymer adsorbent[J]. Ind Eng Chem Res , 1996 , **35** (4) : 1378-1382 .

[22] Aharoni C , Ungarish M. Kinetics of activated chemisorption . Part 2.-Theoretical models[J]. J Chem Soc Perk T 1 , 1977 , **73** : 456-464 .

[23] 王继纲 ,马启敏 ,刘茜 ,等 . 渤海湾北部海域沉积物重金属 Cu 、 Zn 释放及动力学研究[J]. 海洋湖沼通报 ,2007 , **1** :69-73 .

[24] Hingston F J. A review of anion adsorption[A]. In : Anderson , MA , Robin AJ. (eds). Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces [C]. Michigan : Ann Arbor Science Publishing Inc , 1981 . 51-90 .