

黄河包头段不同粒径沉积物分形校正下重金属的吸附研究

薛红喜¹, 何江^{1*}, 樊庆云¹, 吕昌伟¹, 王霞², 梁英¹, 孙英¹, 沈丽丽¹, 萨茹莉¹

(1. 内蒙古大学生态与环境科学系, 呼和浩特 010021; 2. 包头市环境监测站, 包头 014030)

摘要: 推导了分粒级的表面分形维数计算公式, 根据推导公式计算了分粒级沉积物的分维值. 应用已有的表面分形分维计算公式分别计算了黄河包头段沉积物整体的表面分形分维(1.91)及 $< 63 \mu\text{m}$ 粒级的分维值(1.36), 揭示出黄河水环境的磨蚀和分选 2 个原因引起黄河包头段沉积物低的分维值. 用分形校正吸附模型、Freundlich 和 Langmuir 吸附模型对黄河包头段重金属分粒级沉积物吸附进行了拟合, 表明分形校正吸附模型具有较好的适用性, 同时揭示分形校正吸附模型与 MEA 理论结合能更好的对热力学吸附结果进行描述; 由吸附结果分析得出 4 种重金属因粒径引起的吸附量变化程度序列为 $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} \approx \text{Cd}$, 初始浓度高的吸附量曲线变化较初始浓度低的曲线变化明显, 同时指出 Cu、Pb 的吸附主要与矿物组成有关, 而 Zn、Cd 的吸附则与吸附剂沉积物空间几何性质(或沉积物表面物理特征)有关.

关键词: 沉积物; 表面分形维数; 分形吸附等温线; 重金属; 吸附; 黄河包头段

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)01-0063-08

Heavy Metal Adsorption Research on Different Size Fractions of Sediment in the Baotou Section of the Yellow River by Using Modified Fractal Dimension Model

XUE Hong-xi¹, HE Jiang¹, FAN Qing-yun¹, LÜ Chang-wei¹, WANG Xia², LIANG Ying¹, SUN Ying¹, SHEN Li-li¹, SA Ru-li¹

(1. Department of Ecology and Environment Science, Inner Mongolia University, Huhhot 010021, China; 2. Baotou Environmental Monitoring Center, Baotou 014030, China)

Abstract: The expression of surface fractal dimension (SFD) for size fractions of the Yellow River sediment was deduced. Based on the expression, the SFD value of different size fractions of the sediment was calculated. The SFD value of the sediment in the Baotou section of the Yellow River is 1.91, and the SFD value of the sediment smaller than $63 \mu\text{m}$ is 1.36, indicating strong ablation and separating ability of the Yellow River water. Using the modified fractal model, Freundlich model and Langmuir model to fit the data of heavy metal (Cu, Pb, Zn and Cd) adsorption, it is found that the modified fractal model is more available. And the adsorptive thermodynamics is better described by combining the modified fractal model and metastable equilibrium adsorption (MEA) theory. The variation extents of equilibrium adsorption capacity influenced by different grain size are ranked as $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} \approx \text{Cd}$. For each selected heavy metal, the higher initial concentration is, the stronger variation of adsorption capacity will be. The adsorptions of Cu and Pb are mainly associated with mineral composition of the sediment, while the adsorptions of Zn and Cd are mainly associated with physical characteristics of the sediment surface.

Key words: sediment; surface fractal dimensions; fractal adsorption isotherm; heavy metal; adsorption; Baotou section of Yellow River

天然河流水体沉积物(特别是微细颗粒)对重金属具有很强的吸附能力, 其在运动过程中吸附和携带水体重金属的运动机理遵循泥沙输移的力学规律. 吸附-解吸作用直接影响重金属在环境中的浓度、迁移、转化、生物可利用性及毒性, 沉积物对重金属的吸附-解吸作用则与沉积物的物理化学性质密切相关. 要深入研究沉积物运动中重金属的环境问题, 需结合泥沙运动力学和环境科学的基本理论, 对沉积物中重金属的吸附-解吸及携带机理等进行探讨^[1~3].

研究发现, 污染物大部分都停留在沉积物的表面, 在此微界面上进行比溶液中更强化的反应, 产生

对生态环境的污染效应^[4]. 环境界面科学主要描述界面反应的 2 方面行为: 宏观平衡性质和反应限度(热力学), 以及反应过程、途径及其随时间的变化(动力学)^[5]. 经典的热力学吸附理论采用欧氏几何描述吸附剂表面, 但由于实际上的吸附剂多具有复杂的形貌, 所以用分形校正后的吸附模型能更好的描述表面吸附, 更接近于实际微界面的吸附过

收稿日期: 2007-01-16; 修订日期: 2007-03-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(40363001)

作者简介: 薛红喜(1978~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为污染生态学、环境地球化学, E-mail: xue-hongxi@163.com

* 通讯联系人, E-mail: ndjhe@imu.edu.cn

程^[6~8].赵旭等^[9]对 Langmuir、Freundlich 和表面络合等微界面吸附模型进行了分形修正,提出了融合 Langmuir 型和 Freundlich 型的分形吸附模型,并进行了实际效果检验.

黄河包头段水体集典型高含沙水流水质环境和工业污染为一体,具有独特的水利学运动过程,拥有宏大的沉积物群体比表面与周围水介质构成的微界面体系,同时包头市的工业污水排放使得该段重金属污染严重.黄河包头段沉积物对研究重金属的吸附具有典型性和代表性.本研究对不同粒径的表面分形分维公式进行了推导,分析了黄河包头段上游相对清洁段的泥沙粒度分布并计算获得各粒度沉积物的分维及黄河包头段沉积物整体的分维,结合不同粒度沉积物对重金属的吸附实验结果和分形校正吸附模型及 Langmuir 和 Freundlich 吸附模型,初步探讨了重金属在沉积物上的吸附机制,以期为进一步研究黄河包头段水体重金属的环境容量、重金属污染及其潜在生态风险提供科学依据.

1 材料与方法

用作吸附剂的河流沉积物样品为枯水期黄河包头段上游相对清洁河段的表层沉积物(采样深度为 10 cm,2004 年 5 月末).样品用挪威 Swedaq 公司 KC mod A och B 型无扰动沉积物采样器采集,现场采集后装入聚乙烯塑料袋,带回实验室于低温(< 60℃)下烘干.

分别筛取 250 ~ 500, 125 ~ 250, 63 ~ 125 μm 及

< 63 μm 的沉积物.用沉析法(< 63 μm 部分的实测平均比重为 2.631 0 g/cm^3 ,用 Stokes 定律计算)从 < 63 μm 的沉积物中依次沉析出 0 ~ 4, 4 ~ 8, 8 ~ 16, 16 ~ 32 和 32 ~ 63 μm 等 5 个粒级沉积物备吸附实验用,同时采用 < 63 μm 沉积物进行吸附动力学实验.

吸附动力学实验中 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的初始浓度分别为 4、12、2 和 4 mg/L ,加入 500 mL 重金属离子混合溶液至 1 000 mL 具磁力搅拌的烧杯中,泥沙浓度为 5 g/L ,按照 10 s、30 s、1 min、2 min、4 min、8 min、16 min、30 min、1 h、2 h、4 h、6 h、8 h、24 h 迅速计时取样,过 0.45 μm 滤膜后测定.

采用筛取和沉析出的不同粒径沉积物作为吸附剂进行吸附等温实验,实验在 pH 为 6 ± 0.05 ,温度为 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$,泥沙浓度为 5 g/L 的条件下进行. Cu^{2+} 的初始浓度分别为 0.2、0.6、1、2、4、6、8、10、12 mg/L ,Pb 为 1、2、4、6、8、12、18、24、30 mg/L ,Zn 为 0.4、0.6、0.8、1、2、4、6、8 mg/L ,Cd 为 0.2、0.4、0.6、1、2、4、6、8、10 mg/L .据吸附动力学实验结果,以 2 h 为平衡时间.

采用英国 MasterSizer2000 激光粒度分析仪对筛选和沉析的沉积物进行粒度检验,矿物组成用 X 射线衍射仪测定,比表面采用 BET 法结合 ASAP2010 型孔结构比表面积测试仪测定,pH 用酸度计测定,有机质含量用重铬酸钾硫酸氧化法,阳离子交换量用乙酸氨交换法,碳酸盐用酸碱中和滴定法测定,结果见表 1.重金属用日立公司产 Z-5000 型原子吸收分光光度计测定.

表 1 黄河表层沉积物的矿物组成及物理化学特性

Table 1 Physicochemistry characteristics of the surface sediments at the Yellow River of Baotou section												
项目	pH	TOC/%	质量分数/%							CEC / $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	比表面 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	碳酸盐 /%
			伊利石	绿泥石	碳酸钙	钠闪石	斜长石	正长石	石英			
平均值	8.21	0.215	10.3	7.2	17.4	4.5	15.8	9.6	38.7	2.72	4.656	10.21
样品数	12	17	17	17	17	17	17	17	17	12	12	12
SD	0.25	0.079	3.4	1.7	3.3	2.0	1.2	2.5	5.3	0.18	0.204	1.18

2 黄河包头段沉积物对重金属的吸附动力学

吸附动力学实验进行了 10 s ~ 24 h 的溶液浓度连续检测,吸附量和时间的动力学曲线见图 1(Cu 、 Zn 、 Cd 用左纵坐标, Pb 用右纵坐标).由图 1 可以看出,吸附反应的速度开始非常快,反映了吸附过程以表面吸附为主,大约 30 min 后速度增长趋缓.采用 Elovich 方程、双常数速率方程、Parabolic 抛物线方程、一级动力学方程对各重金属离子在黄河沉积物上的吸附曲线进行拟合(表 2).结果表明:① Elovich

方程获得较好的拟合结果,双常数速率方程次之,Parabolic 抛物线方程和一级动力学方程均较差,说明抛物线方程和一级反应动力学方程不适合重金属在黄河沉积物上吸附的描述;② 吸附参数 a 可以在一定程度上反映吸附速率的快慢,4 种模拟方程较一致地反映出吸附速率为 $\text{Pb} > \text{Cu} \approx \text{Cd} > \text{Zn}$;③ Pb 的拟合效果较其他 3 种元素差,这是由于沉积物由不同的矿物颗粒组成, Pb^{2+} 有较大的离子半径,且其水化能最小,因而最易与矿物表面进行配位反应,形成专性吸附,为不很符合常规的动力学吸附;④ 拟

合结果基本反映了在反应平衡 2 h 时间点均能达到平衡,说明黄河包头段沉积物吸附重金属热力学平衡实验在环境条件与动力学实验一致时可以采用 2 h 作为平衡时间.

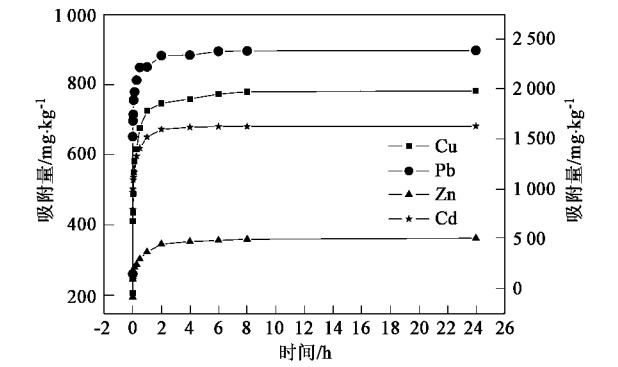


图 1 黄河包头段沉积物对重金属(<63 μm)的吸附动力学曲线

Fig.1 Kinetics curves of heavy metal adsorption on the sediments (< 63 μm) of the Baotou section of the Yellow River

表 2 黄河沉积物对重金属的吸附动力学曲线拟合				
Table 2 Estimated parameters of heavy metal adsorption kinetics				
方程	元素	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>R</i> ²
<i>q</i> = <i>a</i> + <i>b</i> ln <i>t</i>	Cu	675.89	59.892	0.937 6
	Pb	2 152.9	177.71	0.701 1
	Zn	319.55	18.032	0.973 7
	Cd	625.20	29.130	0.982 7
双常数速率方程	Cu	6.491 5	0.117 3	0.808 6
	Pb	7.634 9	0.167 0	0.419 9
ln <i>q</i> = <i>a</i> + <i>b</i> ln <i>t</i>	Zn	5.757 1	0.062 3	0.955 9
	Cd	6.431 6	0.050 4	0.977 4
Parabolic 方程	Cu	498.44	91.149	0.547 2
	Pb	1 668.1	235.85	0.311 1
<i>q</i> = <i>a</i> + <i>b</i> <i>t</i> ^{1/2}	Zn	260.47	32.114	0.778 1
	Cd	533.25	48.995	0.700 5
一级动力学方程	Cu	6.276 7	0.025 1	0.199 5
	Pb	7.357 0	0.027 3	0.060 2
ln <i>q</i> = <i>a</i> + <i>b</i> <i>t</i>	Zn	5.626 9	0.018 2	0.440 5
	Cd	6.330 4	0.013 5	0.378 0

3 黄河包头段沉积物分形分维

3.1 常见的经验粒径分布函数

(1)Gandin-Schuhman(G-S)分布函数

$$W(< x) = 100\left[\frac{x}{x_{\max}}\right]^m = 100\left[\frac{x}{a}\right]^m \quad (1)$$

$$W(> x) = 100\left[1 - \left(\frac{x}{a}\right)^m\right] \quad (2)$$

(2)Rosln-Rammler(R-R)分布函数

$$W(< x) = 100[1 - e^{-(x/a)^m}] \quad (3)$$

$$W(> x) = 100e^{-(x/a)^m} \quad (4)$$

式中, x 为粒径, $W(< x)$ 为粒径 x 的颗粒质量累积百分率, $W(> x)$ 为粒径大于 x 的颗粒质量累积百分率, a 为粒径模数, m 为分布模数.对于细颗粒系统, $x/a \ll 1$ 时,应用数据推导,展开 R-R 分布函数取首项即得 G-S 分布函数.

(3)已有的沉积物表面分形分维计算

对于整体颗粒系统,文献[10]有下列推导:

$$M_T = \int_0^{x_{\max}} \rho c_v x^3 dn(x) = \rho c_v c \frac{D}{3-D} x_{\max}^{3-D} \quad (5)$$

$$M(< x) = \int_0^x \rho c_v x^3 dn(x) = \rho c_v c \frac{D}{3-D} x^{3-D} \quad (6)$$

则有:

$$W(< x) = \frac{M(x)}{M_T} \times 100 = 100\left(\frac{x}{x_{\max}}\right)^{3-D} \quad (7)$$

推导结果与经验公式(1)相似,可令 $m = 3 - D$.

根据推导结果式(7)可以看出,以 $\ln W(< x)$ 对 $\ln(x/x_{\max})$ 作图,若为一条直线,则可采用最小二乘法求得直线的斜率及其对应的相关系数,进而求得表面分形分维 D .

3.2 分粒级颗粒的表面分形分维计算公式推导

据分形理论^[11],颗粒系统的粒径分布如果具有分形特征,则应满足:

$$n(x) \sim x^{-D} \quad (8)$$

式中 $n(x)$ 为系统中粒径等于 x 的颗粒数目, x 为粒径, D 为分布分维数.由式(5)可得:

$$dn(x) = cDx^{-(D+1)} dx \quad (9)$$

$dn(x)$ 为粒径在 x 到 $x + dx$ 区间的颗粒数,即颗粒数密度函数, c 为比例常数.

实际应用中经常采用累积分布,根据分布矩概念可以将累积质量 $M(x_1 < x < x_2)$ 和颗粒数密度函数 $dn(x)$ 联系起来:

$$\begin{aligned} M(x_1 < x < x_2) &= \int_{x_1}^{x_2} \rho c_v x^3 dn(x) \\ &= \rho c_v c \frac{D}{3-D} (x_2^{3-D} - x_1^{3-D}) \end{aligned} \quad (10)$$

式中, c_v 是体积形状系数; ρ 是颗粒密度.据式(10)有:

$$\begin{aligned} M(0 < x < x_1) &= \int_0^{x_1} \rho c_v x^3 dn(x) \\ &= \rho c_v c \frac{D}{3-D} x_1^{3-D} \end{aligned} \quad (11)$$

或

$$M(0 < x < x_2) = \int_0^{x_2} \rho c_v x^3 dn(x) = \rho c_v c \frac{D}{3-D} x_2^{3-D} \quad (12)$$

则有:

$$W(x_1 < x < x_2) = \frac{M(x_1 < x < x_2)}{M(0 < x < x_1)} = \left(\frac{x_2}{x_1}\right)^{3-D} - 1 \quad (13)$$

或

$$W(x_1 < x < x_2) = \frac{M(x_1 < x < x_2)}{M(0 < x < x_2)} = 1 - \left(\frac{x_1}{x_2}\right)^{3-D} \quad (14)$$

根据推导结果,式(13)和式(14)均可以用以计算粒度在 x_1 到 x_2 之间的分维系数 D .

据式(7)和式(13)或(14)计算获得了黄河包头段沉积物整体、< 63 μm 沉积物及不同粒径沉积物的表面分形分维数据(见表 3 和表 4).

3.3 黄河包头段沉积物低分维值原因分析

欧氏几何用整体维数概念对空间物体的描述中,点为 0 维,线为 1 维,面为 2 维,体为 3 维,整数维利于抽象思维 and 实际运用,但并不能反映事物的

基本属性. 分形几何学则认为空间物体的维数可以连续变化,由欧氏几何的定义维数为 1 的曲线在分形几何角度则认为介于 1~2 之间的分数值,用以描述曲线的弯曲程度;同理,粗糙的平面可用介于 2~3 间的分维进行描述,用以反映粗糙平面充满空间的状态. 对于固体表面,分维也是 1 种表征表面粗糙性的参数. 通过质量累积百分率计算的表面分形分维可以看出,黄河包头段的分维值均较低. 这一方面说明黄河包头段沉积物的粒径相对比较统一,各粒级质量百分比中 32~63 μm 的百分比占整个沉积物的一半以上,另一方面说明黄河包头段沉积物表面较为光滑,彼此之间的吻合性好,孔隙度低,从而减少了部分粗糙表面引起的高分维值. 造成这一现象的主要原因是,黄河水环境动力条件比较强,河水剪切力对沿岸和河底冲刷时的水力条件对粒径的同一性和粒径的大小范围进行了选择性筛选,并在不断的运移过程中强的水力磨蚀作用,使得沉积物表面变得光滑,彼此之间可以较好的吻合. 不同粒径沉积物颗粒的分形维数逐渐增大也说明了大粒径沉积物的几何外形较小粒径沉积物复杂,曲面变化多端,不易簇合.

表 3 沉积物的粒径分布和表面分形分维

样品	粒径/ μm								m 值	分维 D	相关系数 R
	< 4	< 8	< 16	< 32	< 63	< 125	< 250	< 500			
黄河原样	1.24	4.68	14.04	37.99	82.45	94.77	98.18	100.00	1.09	1.91	0.950
< 63 μm 常规吸附实验用样	1.50	5.68	17.03	46.08	100	—	—	—	1.64	1.36	0.998

表 4 不同粒径沉积物的表面分形分维

指标	粒径/ μm							
	0~4	4~8	8~16	16~32	32~63	63~125	125~250	250~500
m 值	—	1.92	1.58	1.44	1.14	0.20	0.05	0.03
分维 D	—	1.08	1.42	1.56	1.86	2.80	2.95	2.97

4 分形校正模型对重金属吸附的研究

文献[9]中建立了稀水溶液中分形吸附模型:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_m c_e^{1/n}}{b^n + c_e^{1/n}} \quad (15)$$

即:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{b^n}{\Gamma_m} \cdot \left(\frac{1}{c_e}\right)^{1/n} + \frac{1}{\Gamma_m} \quad (16)$$

式中, Γ 为单位质量颗粒的吸附量, Γ_m 为单位质量颗粒的饱和吸附量, c_e 为吸附平衡浓度, b 为常数, n 为一个吸附质分子平均占据吸附活性位数目, b^n 与微界面吸附反应的亲和力及作用空间相关. 该模

型将计盒维数、表面分形分维应用于吸附模式,将 Freundlich 和 Langmuir 吸附模型综合于一个表达式内,有效地纳入了分形理论,并指出:当 $b^n \gg c_e^{1/n}$, 式(15)简化为:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_m}{b^n} \cdot c_e^{1/n} \Gamma$$

(Freundlich 型等温吸附式),当 $n = 1$,简化为:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_m c_e}{b + c_e}$$

(Langmuir 型等温吸附式). 其中,平衡浓度指数中 n 与表面分形分维及吸附质的形态有关,如果用 r_0 代表吸

附质分子直径,则 n 与分形分维关系可以表达为^[12]:

$$\lg n = \lg k_2 + (D - 2)\lg r_0.$$

表 5 分别用分形吸附模型及 Freundlich 和 Langmuir 吸附模型对各粒级的 4 种重金属吸附实验进行了拟合.各相关系数大小关系表明,分形吸附模型较 Freundlich 和 Langmuir 吸附模型能更好地拟合

吸附结果,说明该模型在结合吸附剂的表面物理(或空间几何)特征后能更贴切地对吸附状态进行描述.然而,相关系数 R^2 也无法达到 1,这说明了 2 个方面的问题:① 实验本身的误差性决定了拟合效果不能百分百的吻合,即:今后从实验的角度进行沉积物表面分形分维值测定时,需要有统一的标准或参

表 5 不同粒径沉积物吸附重金属的模拟结果
Table 5 Simulation results of heavy metal adsorption on different size fractions of the sediments

重金属	粒径/ μm	分形吸附模型				Freundlich	Langmuir
		b^n/Γ_m	$1/n$	$1/\Gamma_m$	R^2	R^2	R^2
Cu	0~4	0.000 099	2.018 600	0.140 388	0.981 9	0.886 3	0.918 8
	4~8	0.007 061	0.935 566	0.137 890	0.964 1	0.911 6	0.970 1
	8~16	0.017 027	0.525 341	0.133 336	0.920 9	0.951 9	0.919 4
	16~32	0.205 228	0.079 015	-0.049 10	0.846 1	0.923 2	0.845 0
	32~63	0.025 892	0.563 298	0.143 291	0.934 1	0.927 5	0.909 2
	63~125	0.007 333	1.220 400	0.152 556	0.993 0	0.898 7	0.976 2
	125~250	0.081 348	0.354 927	0.095 039	0.969 3	0.976 6	0.870 3
	>250	0.055 236	0.557 809	0.117 734	0.992 7	0.977 8	0.967 8
	<63	0.021 082	0.605 660	0.131 045	0.969 6	0.960 5	0.890 6
Pb	0~4	1.51E-09	6.850 700	0.000 212	0.982 1	0.886 9	0.760 4
	4~8	0.000 034	1.128 100	0.000 311	0.996 7	0.917 9	0.993 4
	8~16	0.000 018	1.317 000	0.000 488	0.982 5	0.932 3	0.965 0
	16~32	0.000 092	0.973 898	0.000 560	0.968 6	0.903 2	0.967 6
	32~63	0.001 513	0.745 248	0.000 161	0.981 4	0.959 8	0.955 5
	63~125	0.000 122	2.424 100	0.000 582	0.966 2	0.892 7	0.838 3
	125~250	0.002 840	0.464 431	-0.000 71	0.945 7	0.969 0	0.890 5
	>250	0.000 069	1.637 600	0.000 167	0.967 5	0.927 3	0.828 1
	<63	0.001 228	0.620 365	0.000 081	0.995 6	0.981 7	0.963 9
Zn	0~4	0.017 227	0.115 927	-0.013 905	0.875 8	0.842 4	0.518 4
	4~8	0.009 991	0.257 303	-0.006 299	0.869 1	0.874 1	0.614 4
	8~16	38.792 10	0.000 045	-38.789 20	0.985 2	0.851 9	0.548 4
	16~32	0.040 372	0.048 768	-0.036 766	0.933 3	0.799 9	0.487 6
	32~63	0.005 821	0.582 062	-0.001 856	0.902 3	0.950 1	0.923 1
	63~125	0.000 934	1.735 000	0.001 928	0.864 3	0.945 7	0.835 0
	125~250	0.001 746	1.325 800	0.001 447	0.926 6	0.963 6	0.934 8
	>250	0.001 516	1.333 400	0.001 501	0.979 4	0.956 3	0.963 2
	<63	0.007 493	0.388 354	0.004 112	0.959 5	0.963 0	0.888 9
Cd	0~4	1.47E-12	11.058 70	0.000 771	0.996 2	0.856 1	0.454 9
	4~8	0.000 443	1.400 000	0.001 361	0.983 8	0.964 0	0.983 4
	8~16	0.001 030	1.075 100	0.001 51	0.963 4	0.884 9	0.963 8
	16~32	0.009 167	0.311 214	-0.005 19	0.886 3	0.887 5	0.847 8
	32~63	0.004 394	1.046 000	0.000 096	0.989 4	0.973 8	0.989 6
	63~125	0.000 028	4.233 600	0.003 869	0.981 5	0.961 9	0.787 9
	125~250	2.43E-03	0.932 260	0.000 466	0.951 3	0.915 1	0.665 0
	>250	0.000 047	3.853 500	0.002 913	0.995 1	0.952 7	0.767 6
	<63	0.004 009	0.844 655	-0.000 32	0.992 9	0.970 5	0.987 5

考方法,并且需要进行吸附质的选择,否则不具有可比性;② 分形吸附模型还有其自身缺点,该模型仅从空间表面分形的角度对 Freundlich 和 Langmuir 吸附模型进行了修正,未能从亚稳平衡吸附(MEA)理论出发,对吸附物理化学反应熵(或焓)的变化进行公式上的参数补偿。

MEA 理论指出^[5],与溶液中的溶质浓度不同,固体表面上的吸附密度不是热力学状态函数,一个给定的吸附密度值不能唯一确定地表征一个物理化学状态,而是可以对应多个吸附热力学状态。因此,由吸附密度定义的吸附反应平衡常数从本质上不具备热力学常数性。吸附反应终了时,吸附态分子一般不是以唯一的、能量最低的理想平衡态吸附于固体表面,而是以不同微观结构/构型/能量状态的亚稳平衡态结合在固体表面,实际吸附反应的平衡性质是由亚稳平衡吸附态决定的。MEA 理论的提出与吸附理论的多层次性是相符的。经典的吸附理论认为,吸附可以分为物理吸附、物理化学吸附和专性吸附。物理吸附是指由吸附剂与吸附质之间的分子间引力而产生的吸附,其反应是可逆的,吸附速度和解吸速度在一定的温度、浓度条件下成动态平衡。产生物理吸附的原因是由于吸附剂的表面分子具有表面能。一般而言,对于高度分散的固体,由于比表面很大,吸附现象就非常明显,其原因在于高分散度使得露在表面上的分子数更多。化学吸附是指由吸附剂与吸附质之间的化学键力而产生的吸附。专性吸附则指不同的吸附剂对不同的吸附质具有特殊的选择性吸附。笔者认为,传统的热力学 Freundlich、Langmuir 吸附模型和分形吸附模型均从物理吸附和物理化学角度用公式参数进行了吸附描述,而缺乏参数以对应于专性吸附;从 MEA 角度而言,专性吸附即指不可逆反应,不遵循反应趋向平衡过程,呈单向性。因此,吸附模型需要更进一步的校正,以期能准确地反映热力学状态。

根据表 4 中质量计算获得的表面分形分维结果,结合 n 与分形分维关系:

$$\lg n = \lg k_2 + (D - 2)\lg r_0$$

理论上,表 5 中的每一重金属离子分形吸附模型计算出的不同粒径的 $1/n$ 结果应该遵循递减规律。表 5 中 Cu、Pb、Cd 均大致呈现出相应递减规律,但并未完全呈递减状态,而是波动地向下减小,这从另一个角度说明分形校正吸附模型的适用性和自身存在一定的缺陷。Zn 则表现出异常的递增规律,这是由于 Zn 较其他重金属离子具有较小的离子半径,

在整体吸附过程中具有一定的空间占据优势。

5 粒径对吸附量的影响

由图 2 可知,① 初始浓度相同时,粒径越大,其平衡吸附量越小,明显地显示出粒度影响吸附效应,4 种重金属因粒径引起的平衡吸附量变化程度排序为 $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} \approx \text{Cd}$;② 初始浓度高的吸附量曲线变化较初始浓度低的曲线变化明显,即高初始浓度的吸附量曲线整体变化趋势线斜率绝对值更大。原因是吸附实验过程中重金属在沉积物上的吸附未达到饱和状态前,所有平衡均是在质量作用定律控制下进行的表面吸附(包括部分专性吸附)。当初始浓度较低时,质量作用定律不明显,导致低初始浓度变化规律较高初始浓度不明显;③ Cu、Pb 在 63 ~ 125, 125 ~ 250, 250 ~ 500 μm 沉积物中的平衡吸附量较低粒级的有所回调,而 Zn、Cd 则一直遵循同初始浓度下,粒径增大,平衡吸附量越小的规律,这可能是因为分粒级时方法不同所造成的。Cu、Pb 对不同分粒级的方法敏感性强,是因为 2 种分粒级过程的不同造成了 63 μm 前后不同粒级的矿物基本组成发生改变时连贯性差,造成了吸附能力和吸附离子范围突然改变,这种 Cu、Pb 吸附上的不连贯性变化恰说明了这 2 种元素在吸附过程中更多的是与沉积物中的矿物组成有关。Zn、Cd 对不同的分粒级的方法敏感性差在于 Zn、Cd 的吸附与矿物组成等的直接联系较小,更多的是与沉积物整体的空间几何性质(或沉积物表面物理特征)有关。

6 结论

(1) 推导了不同粒级的表面分形分维计算公式。并据推导公式计算了不同粒级沉积物的表面分形分维。同时,应用已有的公式计算出黄河包头段沉积物的表面分形分维值(1.91)及 < 63 μm 沉积物的表面分形分维值(1.36),讨论了黄河包头段沉积物低分维值是由于黄河水动力条件引起的磨蚀和分选 2 个原因所造成的。

(2) 用分形校正吸附模型、Freundlich 和 Langmuir 吸附模型对黄河包头段重金属分粒级吸附进行了拟合,说明了分形校正吸附模型的适用性,同时指出分形校正吸附模型需要进一步的加入 MEA 理论方能更好地对热力学吸附结果进行描述。

(3) 从实验角度分析了 4 种重金属因粒径引起的平衡吸附量变化程度排序为 $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} \approx \text{Cd}$,初始浓度高的吸附量曲线变化较初始浓度低的曲线变

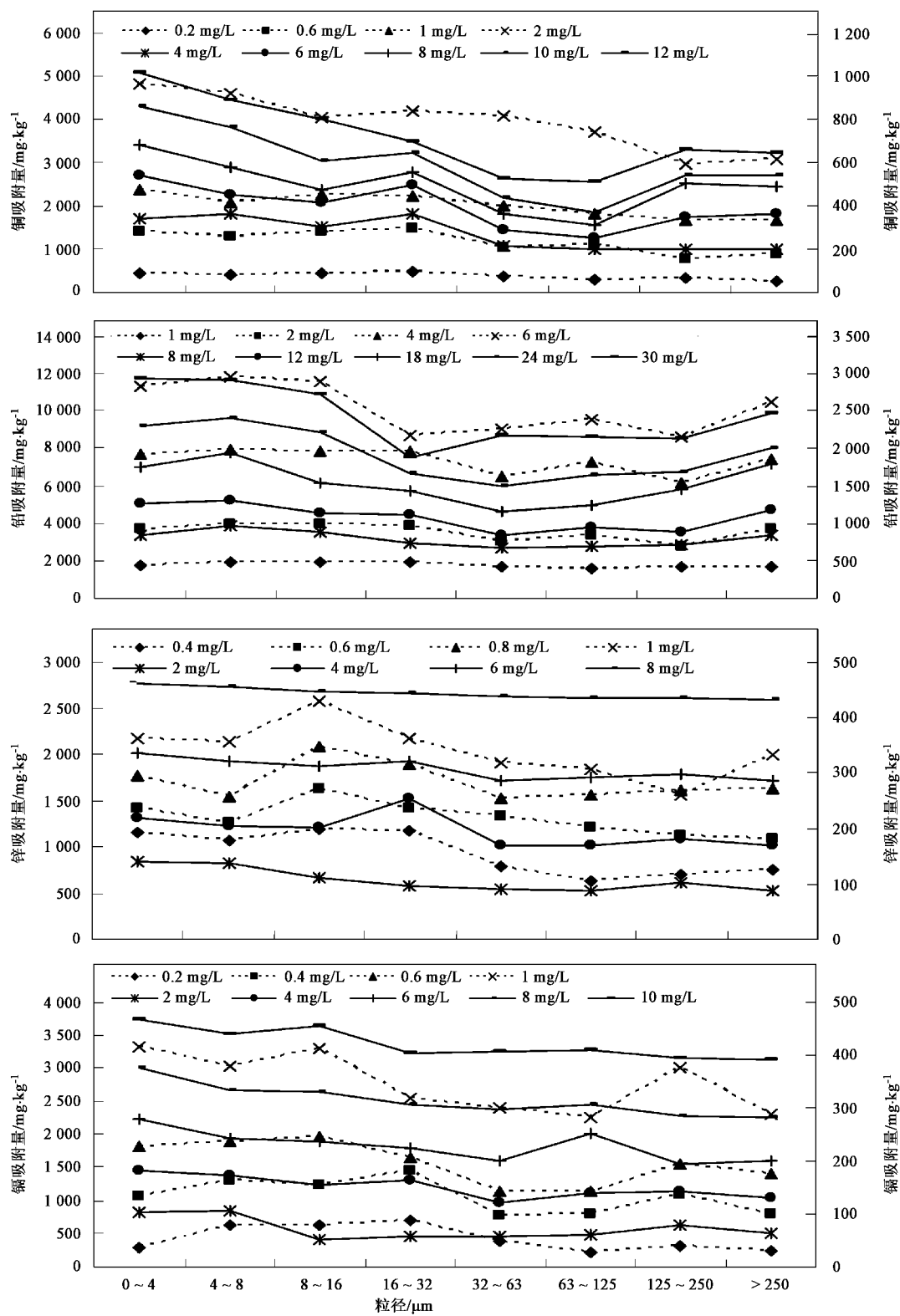


图 2 粒径对吸附量的影响(实线用左纵坐标,虚线用右纵坐标)
Fig.2 Heavy metal adsorption capacities with different size fractions

化明显. 分析了 Cu、Pb 在大粒径部分的平衡吸附量较小粒径有所回调, 而 Zn、Cd 则一直遵循同初始浓

度下, 粒径增大, 平衡吸附量越小的规律, 是由于分粒级的方法不同所造成, 同时指出 Cu、Pb 的吸附主

要与矿物组成有关,而 Zn 、 Cd 的吸附则与吸附剂沉积物空间几何性质(或沉积物表面物理特征)有关.

参考文献:

- [1] Gischler C. Pathways of Heavy Metals and Implication for Stakeholders [D]. Sonso Lagoon: Colombia TRITA-LWR Master Thesis, 2005.
- [2] 黄岁梁, 万兆惠, 王兰香. 不同粒径泥沙解吸重金属污染物静态试验研究[J]. 水动力学研究与进展 A 辑, 1995, **10**(2): 204-213.
- [3] 孙培德, 楼菊青. 环境系统模型及数值模拟[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2005.
- [4] 汤鸿霄. 环境纳米污染物与微界面水质过程[J]. 环境科学学报, 2003, **23**(2): 146-155.
- [5] 潘纲. 亚稳平衡态吸附(MEA)理论——传统吸附热力学理论面临的挑战与发展[J]. 环境科学学报, 2003, **23**(2): 156-173.
- [6] Feder J. Fractals [M]. New York: Plenum Press, 1988.
- [7] Kanô F, Abe I, Kamaya H, *et al.* Fractal model for adsorption on activated carbon surfaces: Langmuir and Freundlich adsorption[J]. Surface Science, 2000, **467**: 131-138.
- [8] 谢云霞. 多重分形表面的吸附模型[J]. 四川理工学院学报(自然科学版), 2006, **19**(3): 107-110.
- [9] 赵旭, 王毅力, 郭瑾珑, 等. 颗粒物微界面吸附模型的分形修正——朗格缪尔(Langmuir)、弗伦德利希(Freundlich)和表面络合模型[J]. 环境科学学报, 2005, **25**(1): 52-57.
- [10] 李嘉, 周鲁, 李克锋. 泥沙粒径分布函数的分形特征与吸附性能[J]. 泥沙研究, 2003, **3**: 17-20.
- [11] 辛厚文. 分形理论及其应用[M]. 合肥: 中国科技大学出版社, 1993.
- [12] 王毅力, 芦家娟, 周岩梅, 等. 沉积物颗粒表面分形特征的研究[J]. 环境科学学报, 2005, **25**(4): 457-463.