

化学元素在天然水体中迁移机制的模拟

I. 膜扩散系统的应用*

董 峻

张 经 王俊鹤

(水利部、中科院水库渔业研究所, 武汉)

(青岛海洋大学海洋化学系)

关键词 化学元素 膜系统 吸附 扩散

前 言

随着工农业生产的迅速发展, 污染物质的排放数量和种类也日趋增多, 这些污染物对天然水环境将产生怎样的影响是我们关注的焦点. 一般认为, 水体对污染物的迁移与存贮起很重要的作用. 水体中的固体颗粒(例如矿物质与有机物)一般都具有吸附其他物质的作用. 研究表明, 天然的矿物质, 如粘土、铁锰氧化物以及藻类、细菌等有机生物体对化学元素有吸收(吸附)作用, 这不仅受到元素本身的物理化学特性与水体环境的影响, 同时也受到吸附相浓度、化学成分(结构)以及吸附相与吸附质之间的相互作用等因素的制约. 淡水中的颗粒物对大部分重金属元素具有强烈的吸附作用, 当重金属元素随地表水体注入海洋, 会产生各种形式的再转移与分配, 如解析、絮凝、沉淀等等. 例如, 疏浚港口河道的污染沉积物排放到海洋中会对附近的生态系统产生重要的影响. 因此研究化学要素从污染的地质体向周围未污染的水体中迁移时, 它们对生态-地球化学系统的宏观作用过程与机制是十分重要的.

我们可以在实验室中模拟元素在天然水体中的地球化学行为. Forstner 等^[1]在过去的几年中用理想颗粒物模型作了许多河流-海洋体系的模拟工作. 然而, 对于不同地区的水体, 其中颗粒物的成分相差甚远, 颗粒物中单个组分具有多大的吸附容量以及混合后其吸附作用是否具有加合性, 我们还不十分清楚. 因此认识元素的扩散行为和单一固体组分的吸附容量以及它们之间的相互关系是本工作的出发点.

1 材料与amp;方法

1.1 材料

1.1.1 模拟体系

本文于1993-01-03收到, 修改稿于1993-09-10收到.

* 青年科学基金、国家教委基金及霍英东教育基金资助课题的部分研究内容.

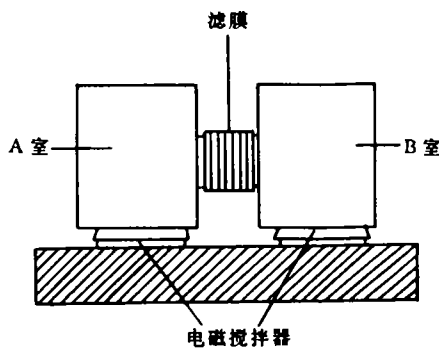


图1 模拟体系

采用有机玻璃制成的两室模拟体系(图1),两室的容积均为 500cm^3 ,其间用 $0.45\mu\text{m}$ 孔径的醋酸纤维滤膜(直径 60mm ,国家海洋局杭州水处理中心生产)隔开,以保证溶解态元素($<0.45\mu\text{m}$)的迁移,阻止颗粒物质的混合.也可以选择较大孔径的滤膜,减少物质迁移时膜的阻碍作用,缩短达到扩散平衡的时间.实验中使用电磁搅拌器(791型,上海南汇电讯器材厂制)以保证两室中物质混合均匀.

1.1.2 天然水样

河水取自1992年4月下旬济南洛口黄河;海水取自青岛沿海海域,使用前均用 $0.45\mu\text{m}$ 孔径的滤膜过滤.

1.1.3 颗粒物

实验中首先选用石英(SiO_2)粉末模拟作为单个组分,将 SiO_2 粉末在 70°C 浓 HNO_3 中洗涤2h,用二次蒸馏水洗至中性,测其电导值为 $0.55\mu\text{V}/\text{cm}$,和二次水电导值($0.55\mu\text{V}/\text{cm}$)一致, 60°C 下烘干72h.

1.2 方法

模拟体系中用隔离的滤膜会在很大程度上降低元素的扩散速度.为此实验中我们选择了几种元素,观察它们在去离子水、河水、海水中扩散迁移的情况.实验过程中电磁搅拌器的转速控制在 $1400\text{r}/\text{min}$,温度 25°C ,若无特别说明,水样(海水及河水)的pH为8.0(实验控制条件),海水的盐度为32.5.

1.2.1 去离子水中 Na^+ 的扩散迁移

在模拟体系的两室中同时加入去离子水各 425cm^3 ,搅拌条件下,在A室中加入 NaF 标准溶液,使A室中含 NaF 约为 $0.001\text{mol}/\text{dm}^3$,每隔一定时间从两室中分别取样分析元素含量,直到达到扩散平衡.

1.2.2 去离子水中的 H^+ , Cl^- 的扩散迁移

同方法1,使初始A室含 H^+ , Cl^- 约为 $0.01\text{mol}/\text{dm}^3$ ($\text{pH}=2$).

1.2.3 天然水中磷的扩散迁移

中国各主要河流磷的含量各不相同.根据现有资料,从大辽河的 $1.71\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ (PO_4^{3-})到黄河的 $0.16\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ (PO_4^{3-})相差一个数量级,海水中磷的含量比河水低.根据这些结果,实验中在两室中加入河水或海水后,在A室中加入一定量的 PO_4^{3-} 标准溶液,使该室溶液浓度约为 $2.1\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ (PO_4^{3-}).同时,在两室中加入1%体积的饱和 HgCl_2 ,以防止微生物的活动产生影响.在搅拌条件下,每隔一定时间取样分析,直到扩散平衡,根据结果比较 PO_4^{3-} 在海水、河水中行为的异同.

1.2.4 天然水中铜的扩散迁移

天然水体中,铜的含量存在显著差别.铜是一种重要的微量元素,在污染地区,浓度往往较高.资料表明,水体中的铜作为一种微量的生源要素,对生物体的生长和种群演化具有

重要的使用. 由于铜在生物体内产生富集, 这会直接影响整个生态循环, 在近几十年的工农业生产和生活中, 铜的作用和排放量逐渐增加.

在 A、B 两室中加入海水或河水后, 在 A 室中加入 Cu^{2+} 标准溶液, 使含 Cu^{2+} 约为 $7.9 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$, 每隔一定时间取样分析, 直至扩散平衡.

1.2.5 SiO_2 在天然水中对铜的吸附

在天然水中, 颗粒物对铜的吸附作用比许多重金属元素 (如 Cu^{2+} 等) 更强. 石英对铜的吸附量在河水中大于海水^[2].

在模拟体系两室中加入海水或河水, 取处理后的 SiO_2 粉末加入 B 室, 使其溶液浓度约为 $1.02 \times 10^4 \text{mg}/\text{dm}^3$. 在 A 室中加入一定量 Cu^{2+} (同方法4), 每隔一定时间从两室中分别取样. B 室水样用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤, 滤渣用 1:9 的稀 HCl 淋洗. 测定 A 室水样、B 室滤液及淋洗液中铜的含量.

1.2.6 元素的测定方法

采用火焰原子吸收分光光度法测定铜、钠, 磷钼蓝-分光光度法测定溶液中的磷 (波长 882nm); 硫氰酸汞-分光光度法测定溶液中的 Cl^- (波长 460nm); 电位分析法测定溶液中的 H^+ 和 F^- .

2 结果

实验中 24h 内元素在去离子水中的扩散基本达到动态平衡, 曲线趋于水平. 对比图 2、3 以及图 4、5, H^+ 和 Na^+ 和 F^- 正负离子之间达到扩散平衡的时间基本相同, 前者有 12h, 后者在 18h 左右达到扩散平衡. 这种现象和膜两边始终保持电荷平衡有关, 即带正负电荷的离子同时等量迁移, 以保持溶液的电中性, 由于被加入元素的浓度远高于去离子水中其他元素浓度, 因此可忽略溶液中的其他离子的干扰.

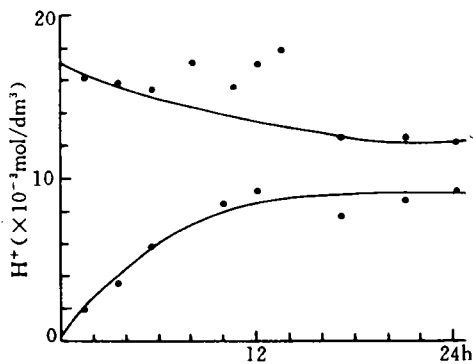


图2 H^+ 在去离子水中的迁移

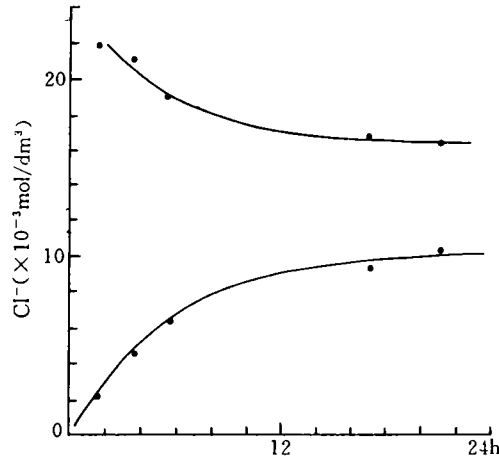
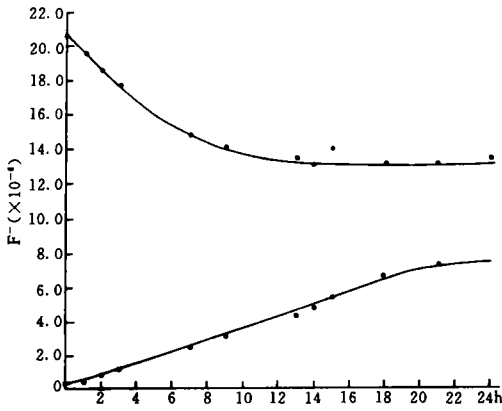
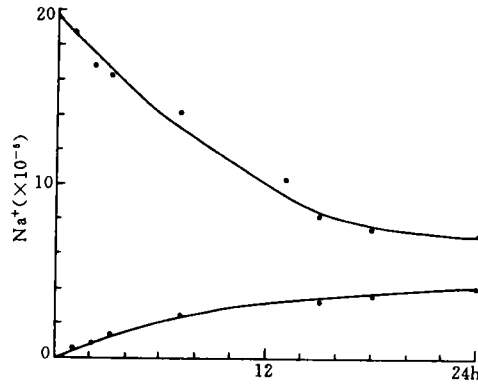
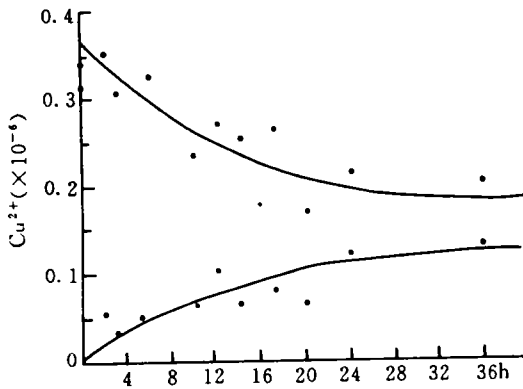
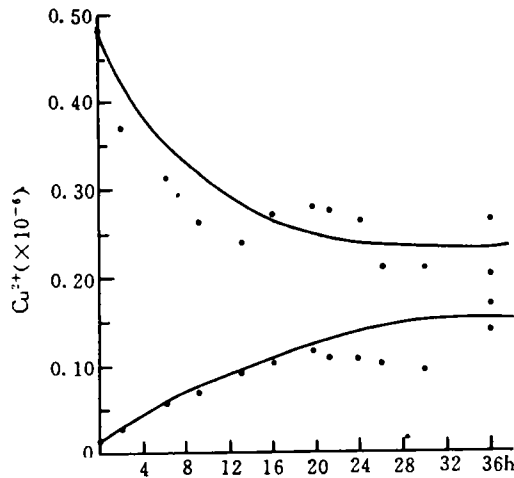


图3 Cl^- 在去离子水中的迁移

图4 F^- 在去离子水中的迁移图5 Na^+ 在去离子水中的迁移

天然水中的元素迁移实验，其结果的线性关系不如去离子水，这可能和天然水中其他元素的干扰有关，这种现象在海水中表现得更为突出（图6~9）。从图中可以看到， Cu^{2+} ， PO_4^{3-} 在36h 扩散基本达到平衡。

图6 海水中 Cu^{2+} 的迁移，图7 Cu^{2+} 河水中 Cu^{2+} 迁移

在颗粒物 (SiO_2) 对 Cu^{2+} 的吸附实验中，36h 仍未达到扩散吸附平衡（图10、11）。当 SiO_2 加入 B 以后，该室 Cu^{2+} 的含量迅速减少，4h 后 Cu^{2+} 的浓度开始回升。海水实验中，30h 后 B 室中铜的浓度才开始逐渐高于原始海水，在以前的实验中我们注意到，模拟体系对铜也有吸附。同时，随着溶液中铜的浓度的增加，溶解态铜会发生水合以及出现沉淀；天然水中，其他阴离子（如 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 OH^- ）及有机物与铜形成更为复杂的物质，均会影响铜在溶液中的扩散以及在颗粒物上的吸附过程。

我们采用单位质量 SiO_2 吸附铜的量 $M(t)$ ($\times 10^{-6}$) 来对比海水、河水中 SiO_2 对铜的吸附程度。实验中，我们使颗粒物在海水、河水中的质量和粒径均相近，得到表1中的结果。由

于缺少达到吸附扩散平衡时的数据，我们对比了同一时间的海水、河水数据，发现河水的 $M(t)$ 值均高出海水值近一倍，这表明，当颗粒物 (SiO_2) 经河流输入海洋时，被吸附的铜有解析出来的趋势。

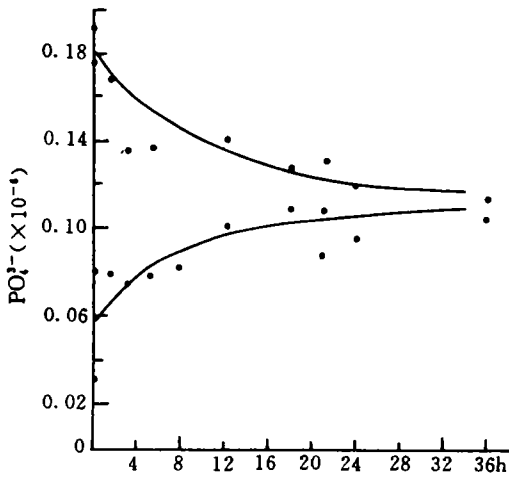


图8 海水中 PO_4^{3-} 迁移

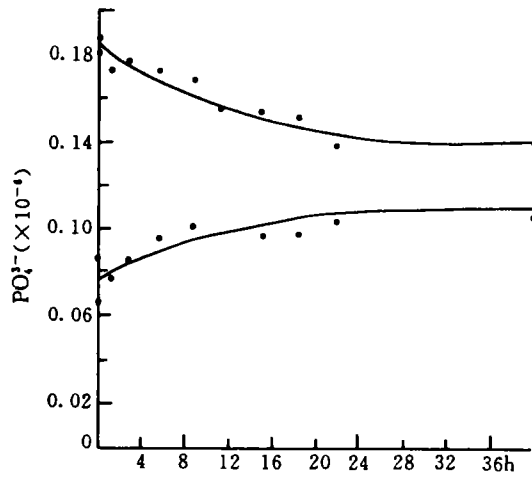


图9 河水中 PO_4^{3-} 的迁移

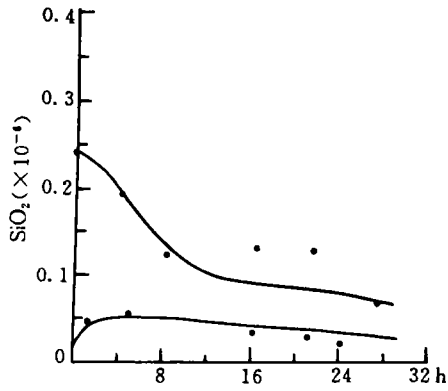


图10 海水中 SiO_2 对 Cu^{2+} 的吸附

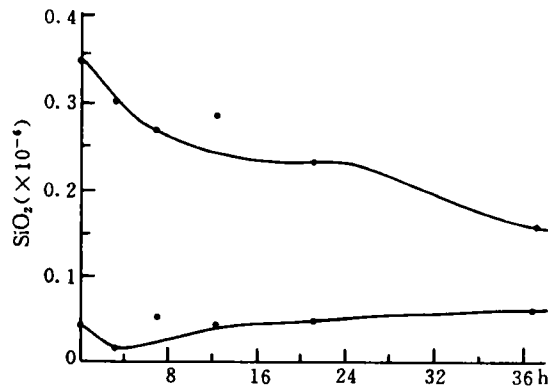


图11 河水中 SiO_2 对 Cu^{2+} 的吸附

表1 SiO_2 对 Cu^{2+} 吸附量

| 时间 (h) | SiO_2 吸附铜的量 (μg) | SiO_2 的量 (g) | 单位吸附量 $M(t)$ ($\times 10^{-6}$) | 水 样 |
|--------|--|-----------------------|-----------------------------------|-----|
| 4 | 0.75 | 1.11×10^{-2} | 67.57 | 海 水 |
| 4 | 1.75 | 1.41×10^{-2} | 124.1 | 河 水 |
| 20 | 1.5 | 1.88×10^{-2} | 79.78 | 海 水 |
| 20 | 3.5 | 1.99×10^{-2} | 175.8 | 河 水 |

3 讨论

3.1 滤膜对元素扩散迁移的影响

实验室模拟和自然状况存在差异,模拟中元素的扩散要通过一层滤膜,滤膜品质的不同、孔径、厚度上的差异,将会直接影响物质的扩散迁移行为。

在去离子水和天然水(河水、海水)的扩散对照实验中,A、B两室元素的浓度差和时间(t)的关系可用下式表示:

$$\ln(C_A - C_B) = -K \times t + C_0, \quad (1)$$

式中, C_A 、 C_B 分别是 T 时刻A、B两室中元素的浓度, C_0 和起始浓度有关, K 为膜特性系数,表现为滤膜对元素迁移的阻碍性,对于本实验所使用的 $0.45\mu\text{m}$ 的滤膜,不同元素所对应的 K 值不同(表2、3)。

不同的 K 值反映了不同的元素迁移速度.大的 K 值对应较快的迁移速度,对于特定的滤膜,元素自身特性和水体的成分将是影响迁移快慢的关键.离子或粒子团的半径较大会降低迁移速度,同时,水体中多种物质的共存也会影响元素通过膜的迁移.对比表2及表3中的各组数据, K 值并无显著差异.可以认为,在去离子水及天然水中, $0.45\mu\text{m}$ 滤膜对 Na^+ 、 H^+ 、 F^- 、 Cl^- 以及 Cu^{2+} 和 PO_4^{3-} 的迁移所产生的影响无显著差异。

表2 去离子水中元素膜特性系数

| | Na^+ | F^- | H^+ | Cl^- |
|-----|---------------|--------------|--------------|---------------|
| K | 0.069 | 0.068 | 0.076 | 0.064 |

表3 天然水中元素的膜特性系数

| K | Cu^{2+} | PO_4^{3-} |
|-----|------------------|--------------------|
| 海水 | 0.061 | 0.086 |
| 河水 | 0.062 | 0.052 |

3.2 影响通量的因素

膜两边物质的浓度差越大,扩散物质水合离子或粒子团的半径越小,则物质迁移的速度越快,物质的流量越大.如以 E 表示某物质在单位时间里的膜扩散通量, Δc 表示膜两边物质的浓度差, r 为离子或粒子团半径,则有:

$$E \propto \frac{\Delta c}{r}, \quad (2)$$

同时,水体和滤膜的特性也会直接影响到通量。

斐克扩散定律指出,物质在单位时间内通过单位面截面的流量为:

$$J = -D \frac{dc}{dx}, \quad (3)$$

$\frac{dc}{dx}$ 是单位厚度的水体的浓度梯度, D 为扩散系数, 它和水体粘度 η 及粒子半径 r 等因素有关:

$$D = \frac{K_B T}{6\pi\eta r}, \quad (4)$$

在膜扩散体系中, 滤膜特性和水体特性产生综合性影响因子 a , 则:

$$D_n = \frac{K_B T}{6\pi a r}, \quad (5)$$

所以, 物质在单位时间内的膜扩散通量可表示为:

$$E = \pi R^2 J_n = -\frac{1}{6} \frac{K_B T R^2}{a r} \frac{dc}{dx}, \quad (6)$$

3.3 金属的吸附动力学

天然水体中的悬浮颗粒物带有表面电荷, 它能吸附带异性电荷的离子或粒子团, SiO_2 的表面电荷和溶液的 pH 值及其自身晶体结构有关, 由于水 (H_2O) 和硅烷基 ($-\text{Si}-\text{OH}$) 在低酸度下发生平衡移动, 使其表面带负电荷 ($-\text{Si}-\text{O}^-$). SiO_2 固体表面的晶格缺陷是产生负电荷的另一个原因, 晶格中的硅被其他原子替代, 会在表面形成负电荷的网格, 当 $\text{pH} \geq 2$ 时, SiO_2 表面开始带负电荷^[3]. 实验中海水和河水的 $\text{pH}=8.0$, SiO_2 会强烈地吸附阳离子 (例如: Cu^{2+}). 河水中 SiO_2 对 Cu^{2+} 的吸附容量大于海水. 这时 pH 已不是主要的控制因素, 而与海水中其他离子的扩散竞争和元素存在形态不同的影响有关. 已有实验证明, 碱金属和碱土金属具有置换被颗粒物吸附的其他元素的能力. 所以, 在 Na^+ , Mg^{2+} 含量均很高的海水中, SiO_2 对 Cu^{2+} 的吸附会显著减少.

廖文卓等提出一种吸附-解析动力学模式^[4], 据此, 我们得出下式:

$$X(t) = ntn \cdot m + t, \quad (7)$$

$X(t)$ 是 t 时间的吸附量, m 、 n 是常数, 不同的颗粒物 m 、 n 的值将不同, m 和起始浓度及饱和吸附量有关, n 和平衡吸附量有关, 上式是一个具有广泛意义的动力学模式, 我们选择二氧化硅的量及粒径一致的几个样品, 根据 $t/X(t) - t$ 作图, 呈现出很好的直线关系 (图12). 这说明, 我们可以运用此式来描绘颗粒物对元素的吸附过程.

3.4 反应条件的控制

为了更好地提高模拟的准确性, 实验中控制反应条件是十分重要的. 特别下列因素应予以充分重视:

(1) 颗粒物的成分、结构、性质和吸附容量;

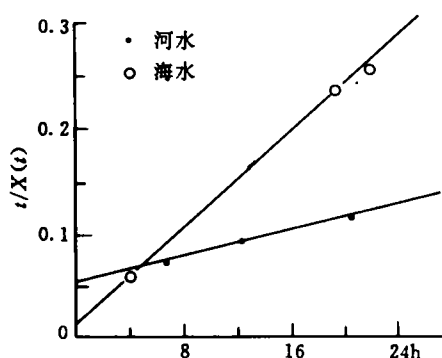


图12 SiO_2 的吸附模式

- (2) 主要成分的相对含量;
- (3) 吸附相间再迁移的机制;
- (4) 常量元素如 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- 会产生怎样的“竞争”影响;
- (5) 元素在颗粒物各主要组分间的分配状况.

实验中, 控制溶液的 pH 值, 离子强度, 颗粒物浓度, 元素浓度以及搅拌速度, 温度和减少体系自身吸附, 是我们模拟的关键.

4 小结

用膜隔离的两室体系来研究某些天然水体中化学元素的地球化学行为, 模拟并预测污染物对环境产生的影响有着十分深远的意义.

本项工作的结果表明:

1. 在去离子水中 H^+ 、 Cl^- 及 Na^+ , F^- 从高浓度向低浓度扩散迁移, 正负离子对可在 20h 内达到平衡.
2. 在天然水中, 以络合物为主要形式的 Cu^{2+} 和 PO_4^{3-} 达到平衡的时间为 36h 左右.
3. 在天然水中, 作为悬浮颗粒物主要成分的石英对 Cu^{2+} 的吸附能力较强, 达到平衡的时间超过 36h, 且河水中的 Cu^{2+} 的吸附量大于海水.

在实验条件下, 模拟天然水中元素的生物地球化学行为是一项极为困难的工作. 这不仅是因为海水、河水的性质和成分差异, 而且元素的性质和其所经受的物理、化学和生物学过程都会对元素的迁移产生影响. 所以简单地应用浓差扩散与吸附-解吸来描述元素在天然水中的运动是不全面的, 还需许多更为深入的研究.

参考文献

- 1 Forstner U, W Ahlfand and W Calmono. Study on the transfer of heavy metals between sedimentary phases with multi-chamber device; combined effects of salinity and redox variation. *Marine Chem.*, 1989, **28**, 145~158
- 2 Calmano W, W Ahlfand and U Forstner. Study of metal sorption/desorption process on competing sediment components with multi-chamber device. *Environ. Geol. Water Sci.*, 1988, **11**, 77~84
- 3 斯塔姆 W 和 J J 摩尔根著 (汤鸿霄等译). 水化学, 北京: 科学出版社, 1987
- 4 廖文卓, 陈松. 港湾疏浚倾废物重金属溶出研究 I. *海洋学报*, 1990, **12** (4): 510~516