

微界面水质转化过程的理论与实践

汤 鸿 霄

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

1. 颗粒物的现代水质学概念

在自然界的天然水体和水处理流程中的工艺水体内,都含有形形色色的颗粒物。一般说来,它是指比溶解的低分子更大的各种高分子或多分子的实体。在环境水质学范畴内,颗粒物的概念相当广泛。它把无机和有机的胶体、高分子、矿物微粒,有生命的细菌、藻类等等都归类为颗粒物,实际上包括了粒度大于1纳米(nm)的所有微粒实体,其粒度可达数十到上百微米。这种考虑是从对环境水质的影响作用出发的。

在河流、湖泊、海洋的水质分析中,常用0.45 μm 孔径的滤膜来分离悬浮物,这实际上是截留了微粒(>0.45 μm)部分,而透过了胶体和高分子(1nm~0.45 μm)部分和溶质(<1nm)部分。此种分离虽然是实验操作的考虑,但确实大部分粘土和其他矿物微粒、动植物降解残渣、细菌、水藻等粒度都在0.45 μm 以上。不过严格说来,很难把胶体、高分子同微粒区分开来,并且它们在影响水质的行为和作用上有甚多相似之处,把它们统称为颗粒物可算是广义的定义。环境水质学中一般所指即是广义的概念,而粒度在0.45 μm 以上的微粒可作为颗粒物的狭义定义。

表1列出水体颗粒物与常吸附其上的微污染物,以及界面上可能发生的各种转化过程和处理技术。图1的粒度谱则列出各类水环境常见杂质的粒度分布范围及广义颗粒物所包含的物种。

表 1. 水体颗粒物及其环境功能

| 颗 粒 物 | 微污染物 | 转化迁移过程 | 水处理技术 |
|--------|-------|--------|-------|
| 矿物微粒 | 重金属 | 溶解、沉淀 | 混 合 |
| 粘土矿物 | 类金属 | 络合、螯合 | 沉 淀 |
| 金属氢氧化物 | 农 药 | 氧化、还原 | 澄 清 |
| 腐殖质 | 化学品 | 催化、光解 | 过 滤 |
| 聚合物 | 有机酸碱 | 吸附、解吸 | 吸 附 |
| 动植纤维 | 金属有机物 | 吸收、释放 | 絮 凝 |
| 有机残渣 | 病 毒 | 降解、富集 | 气 浮 |
| 藻 类 | 氮磷化合物 | 凝聚、絮凝 | 超 滤 |
| 细菌、真菌 | 表面活性剂 | 渗透、过滤 | 化学沉淀 |
| 乳浊油滴 | | 扩散、迁移 | 离子交换 |
| 气 泡 | | 沉积、蓄积 | 生物氧化 |
| 活性污泥 | | | 生物过滤 |
| 悬浮沉积物 | | | 浓缩脱水 |

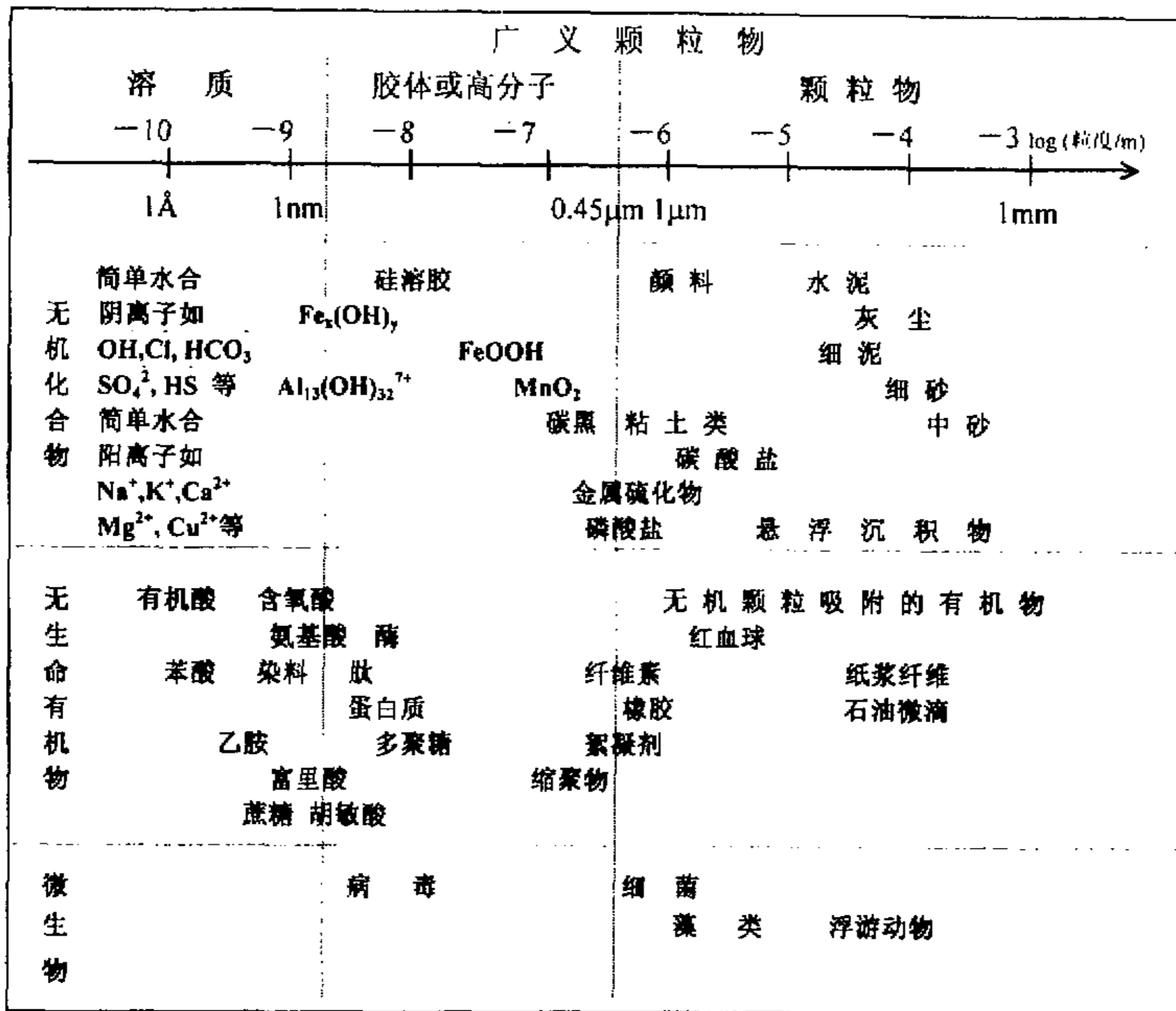


图 1. 水体颗粒物分布的粒度谱

天然水体中的颗粒物一般并不是以纯粹单一的状态存在，而是相互结合成为某种复合体。例如，河流中最常见的典型悬浮沉积物，大多是以若干粘土矿物微粒为骨架的聚集体，由土壤团粒生成，在水体中悬浮迁移，沉积于底质。各矿物微粒表面吸附和覆盖着铁铝类水合氧化物，结合着腐植质类有机高分子，由这两类物质粘合架桥团聚起来。这种聚集体再吸附结合水中的离子和重金属、化学品等微污染物，构成环境水质体系中最基本的颗粒物群体，其基本结构模型图象如图 2 所示意。

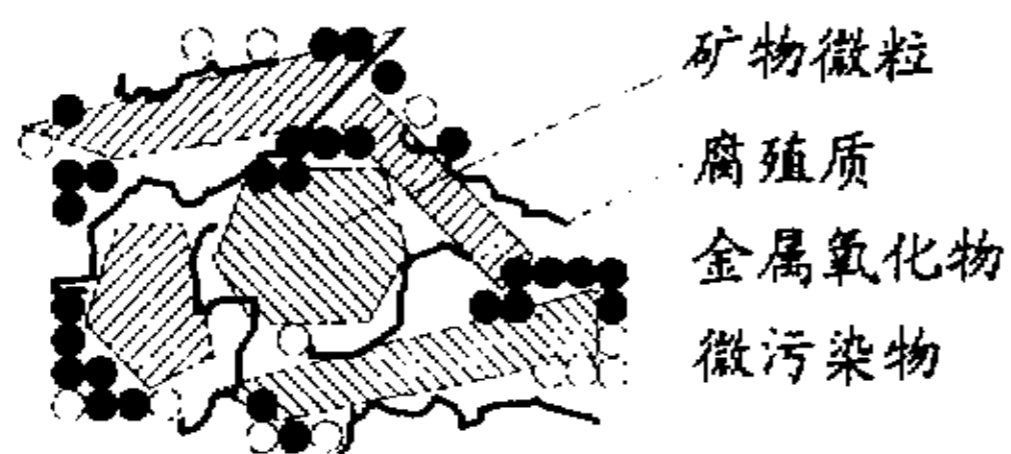


图 2. 水体悬浮沉积物的复合结构模型图

水体颗粒物不仅是微污染物流动迁移的载体，而且是它们发生各种化学反应及形态转化的宿主。在颗粒物与水溶液的界面和官能团上，不但可以发生同溶液本体中同类的各种化学反应，并且会带有界面反应的许多特色，受到如位阻、电荷、活性、催化、生物等种种界面效应的影响。

为提高水质和消除污染而发展的水处理技术，其许多工艺实际应用仿生学概念，同自然环境中的水体自净过程相似，并利用人工技术加以强化。颗粒物本身作为污染物，早已是水质净化的直接对象。近代发现微污染物

更为有害而大量存在于颗粒物上后，去除颗粒物更成为关注的焦点。实际上，现代水处理技术的大部分都是针对各种颗粒物或是利用颗粒物进行的。

例如，浑浊度本是悬浮物造成的光学感官指标，饮用水原规定不超过 5 度。由于发现微生物吸附在悬浮物上，指标日趋严格，现已有要求达到 0.3 度以下。这相应发展了更高效的分离与测定技术，甚至有提出以粒度代替浑浊度作为水处理控制指标者。又如天然水的色度主要由腐殖质造成，原也是感官指标，在发现氯化消毒会使其转化为致癌物后，消除微量腐殖质的水处理技术成为一个前沿热点。污水处理中的活性污泥也是细菌胶团与颗粒物形成的复合聚集体。各种活性污泥法和生物过滤法都是利用界面上的生物氧化来降解有机物，而近期发展中的固定微生物法以及膜生物反应器法都是进一步强化颗粒物及界面效应的新技术。可以认为，现代水处理高效技术中，颗粒物与界面过程占有日益主要的地位。

2. 微界面体系的表面配位理论

70 年代初期，W. Stumm 等首先提出水合氧化物的吸附可以看作表面配位化学作用，应用溶液中化学平衡的类似方式，把固有常数 K_{int} 加以电荷校正后作为条件平衡常数 K_c 即可按质量作用定律进行计算。

$$K_c = K_{int} \exp(F\psi_s / RT)$$

这一理论和方法突破了把吸附现象主要作为物理过程，而定量规律用实验数据拟合等温式描述的传统方式。

表 2 表面络合(吸附)平衡式

| | |
|---|------|
| 酸-碱平衡 | |
| $SOH + H^+ = SOH^{2+}$ | (1) |
| $SOH = SO^- + H^+$ | (2) |
| 或 $SOH (+ OH^-) = SO^- + (H_2O)$ | (3) |
| 金属吸附 | |
| $SOH + M^{z+} = SOM^{(z-1)+} + H^+$ | (4) |
| $2SOH + M^{z+} = (SO)_2M^{(z-2)+} + 2H^+$ | (5) |
| $SOH + M^{z+} + H_2O = SOMOH^{(z-2)+} + 2H^+$ | (6) |
| 配体交换 | |
| $SOH + L^- = SL + OH^-$ | (7) |
| $2SOH + L^- = S_2L^+ + 2OH^-$ | (8) |
| 三元表面络合 | |
| $SOH + L^- + M^{z+} = SML^{z+} + OH^-$ | (9) |
| $SOH + L^- + M^{z+} = SOML^{(z-2)+} + H^+$ | (10) |

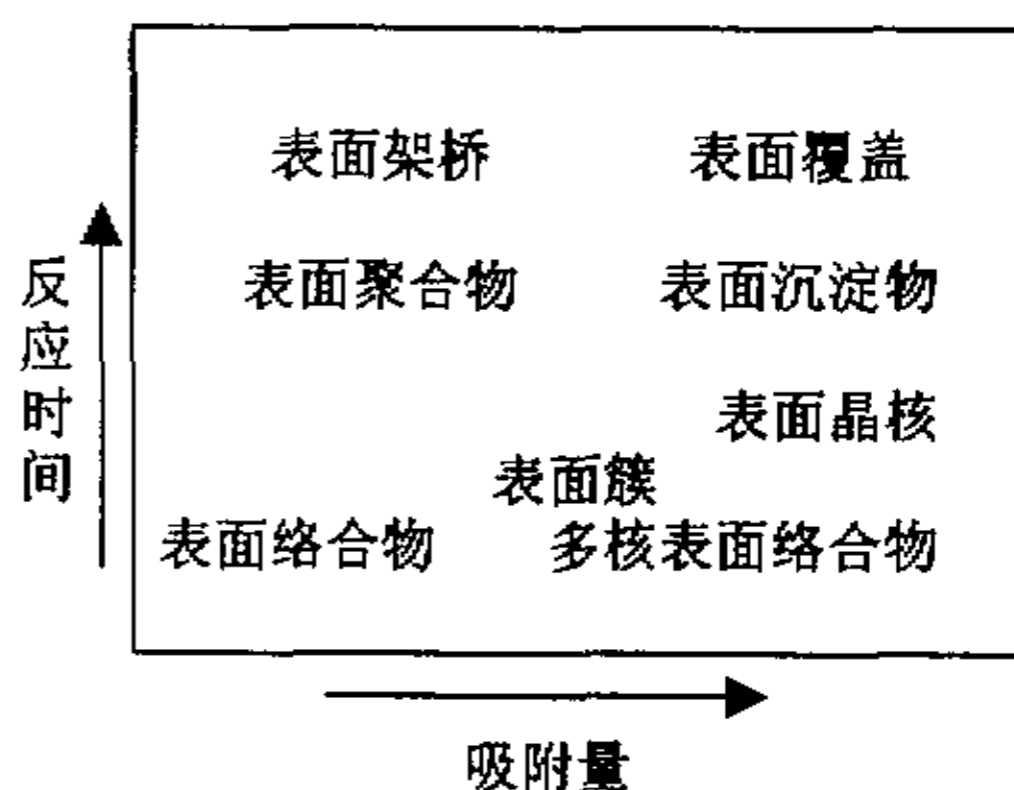


图 3 表面反应区域图

在以后的 20 多年来，经过众多学者的大量研究工作，表面配位理论与计算模式已经发展成为相当完整的体系。先后提出了若干应用不同双电层结构模型的计算方法及计算机程序如 FITEQL 等，推荐了各种实验方法，求定了不少表面配位常数。并且，这一原理的应用从颗粒物中的氧化物、氢氧化物推广到腐殖质、蛋白质等有机高分子物，从羟基类矿物推广到硫化物、碳酸盐矿物，溶液溶质从金属离子推广到各种阴离子和有机物，应用范围从纯溶液到天然水和污水及若干工艺过程。表面生成物也从单纯的表面络合物随吸附量的增大和时间

到天然水和污水及若干工艺过程。表面生成物也从单纯的表面络合物随吸附量的增大和时间的延长而扩展到多核络合物、簇、晶核、聚合物、沉淀物以及形成表面覆盖、架桥等作用，其分布区域如图 3 所示。总之，表面配位理论已经发展成为吸附过程定量计算的重要概念和方法，特别在水体颗粒物和水质微界面过程中得到广泛应用。

表面配位的基本理论和应用由 W. Stumm 归纳在陆续发表于 *Croatica Chemica Acta* 杂志的六篇著名论文和“固/水界面化学”专著中，即：

- | | |
|---|------|
| 1. 影响分散体系稳定性的专属化学作用 | 1970 |
| 2. 金属离子与水合氧化物的相互作用 | 1976 |
| 3. 无机和有机配体在水合氧化物表面的配体交换模式 | 1980 |
| 4. 表面配位在矿物相的沉淀及溶解中的作用 | 1983 |
| 5. 表面配合及其对地球化学动力学的冲击 | 1987 |
| 6. 氧化物-电解质界面的配位化学，表面活性(溶解，氧化还原反应) 对表面结构的依赖关系 | 1990 |

目前，这一理论和模式计算方法已较广泛应用于各种水质界面过程的研究中，在我国的环境水质学和水质处理工艺中也有部分应用，将会得到更多的应用和发展。

3. 环境水质学和水质处理过程中的应用实例

(1) 悬浮沉积物对金属的表面吸附模式

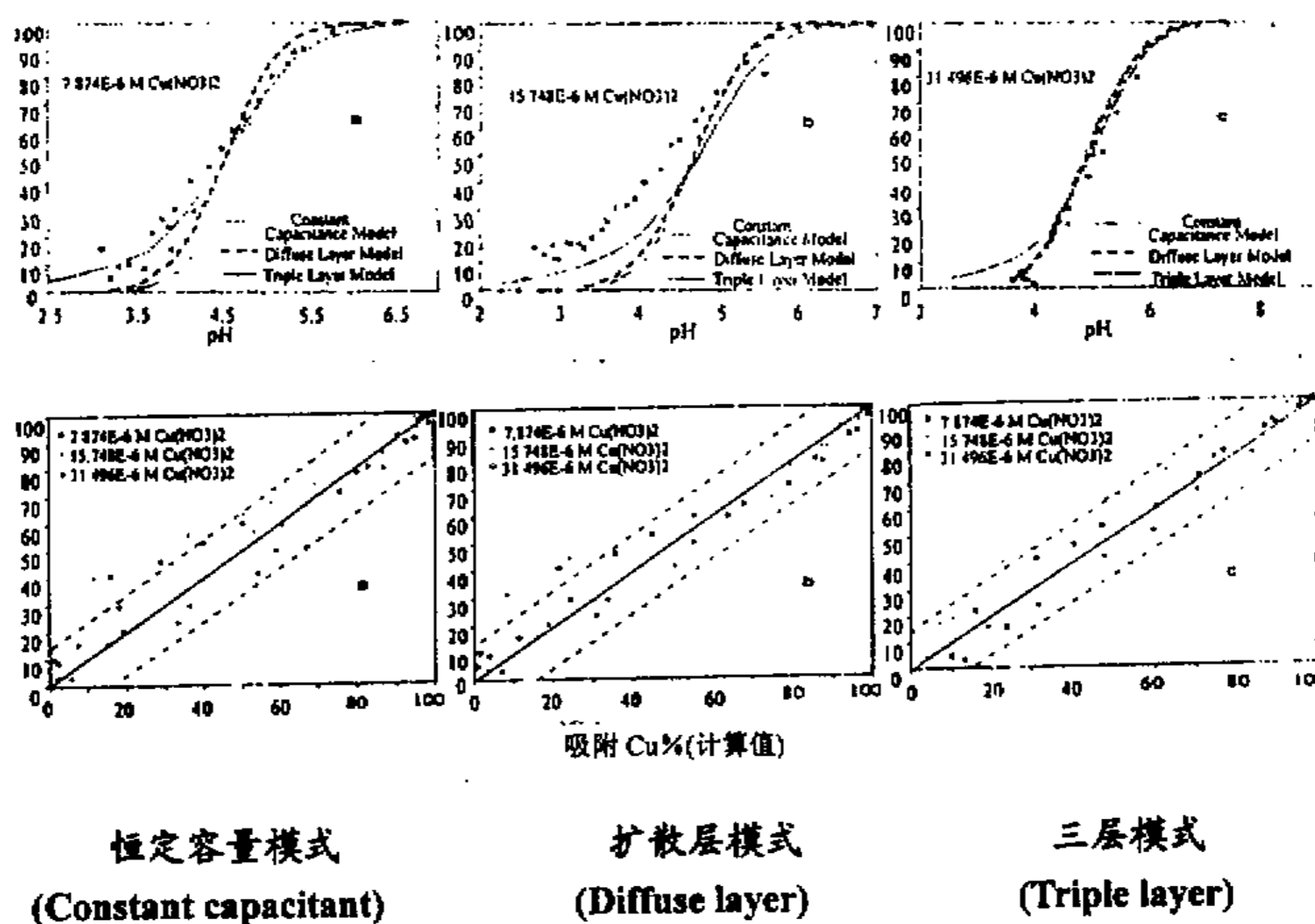


图 4. 三种吸附模式的计算结果比较

对鄱阳湖天然沉积物的 Cu 和 Cd 吸附实验结果，以三种不同模式应用 FITEQL 等软件进行计算¹。所得结论表明，三种模式均可应用于天然沉积物而满足精度要求。这一研究首次证明，即使对天然颗粒物聚集体，各模式也有着同等应用价值，不过在所需参数和计算程

他论文引用13次，2000年被美国科学信息研究所(ISI)评为高影响力论文(High Impact Papers)并授予SCI经典引用论文奖(Citation Classic Award)。

(2) 中国黄土对稀有金属的表面吸附模式

黄土在我国西北地区的分布十分广泛，其沉积层厚度居世界前列。有关黄土的研究已经开展多年，主要集中在地理空间分布、物理和地质属性。以中国黄土为固体基质，并结合当前流行的表面络合模式的系统研究尚无报道。此研究对黄土吸附稀土元素的表面配位特征和计算模式进行了系列研究，应是该领域内的初次尝试。

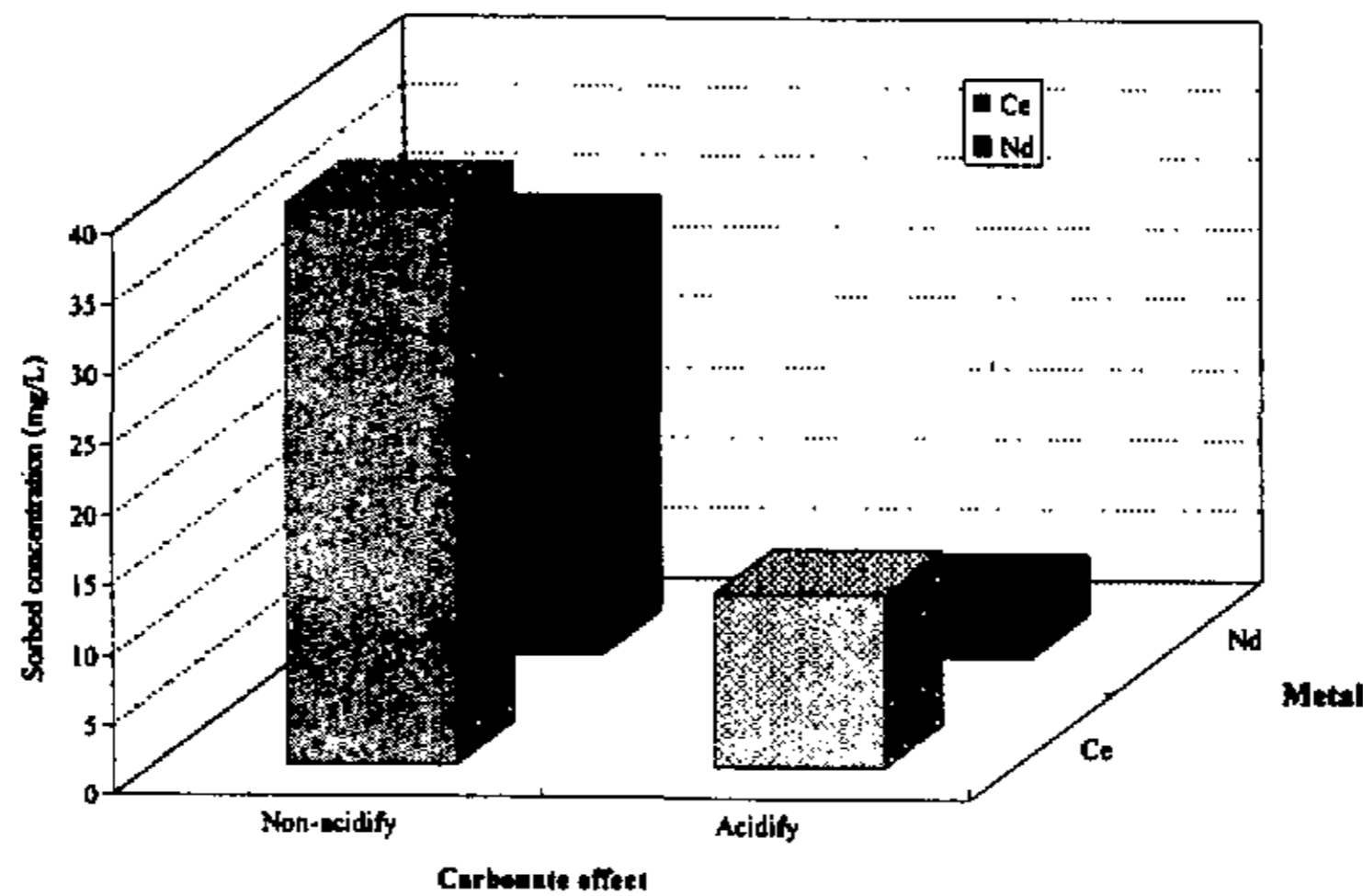
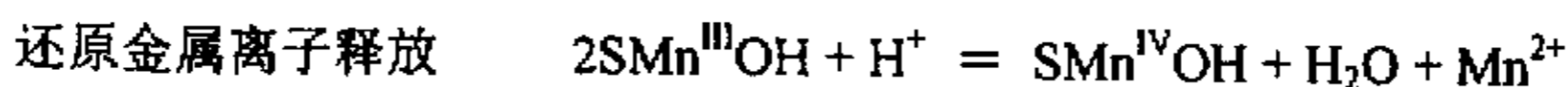
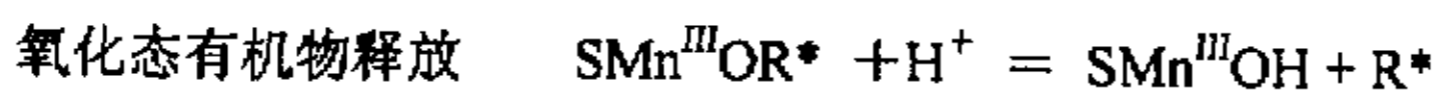
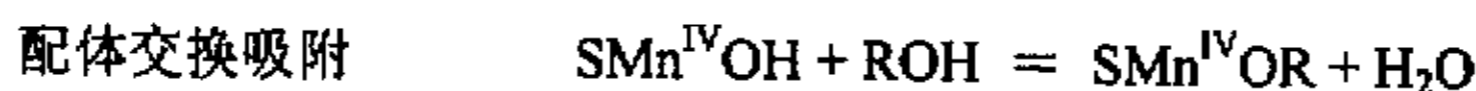


图 5. 中国黄土对稀土元素 Nd、Ce 的吸附中碳酸盐的影响

中国黄土对稀土元素铈、钕的吸附受到所含碳酸盐的影响。在去除碳酸盐后，由于表面结构发生变化，其吸附量有明显下降。

(3) 矿物还原溶解和有机物的光催化氧化降解

当多价金属矿物如铁、锰之类氢氧化物的表面吸附了某些有机物后，有机物作为配体及还原剂，经过电子转移会促进矿物的还原溶解，而有机物本身则得到氧化降解。在光照条件下，还可进一步发生光催化氧化降解。例如氧化锰矿物微粒 $SMn^{IV}OH$ 吸附微量有机有毒物如苯酚 ROH 后可以进行以下反应：



研究表明，苯酚具有强化锰矿砂溶解的能力，同时其本身得到氧化降解，这种过程又具有光催化降解的加强能力。由此表明，锰矿砂有可能作为一种天然催化剂，对微量有机有毒污染物起到自然条件下催化降解的作用。有可能在水处理中加以利用。对同类的几种酚如对氯苯酚、对苯二酚、对氨基酚等进行同样实验，也得到类似的结果。而且，这四种酚的物理化学及化学结构参数值例如：酸度常数负对数、辛醇/水分配系数、Hammett 电子活性常数、半波还原电位等，对应它们的降解速率都呈良好的线性关系。

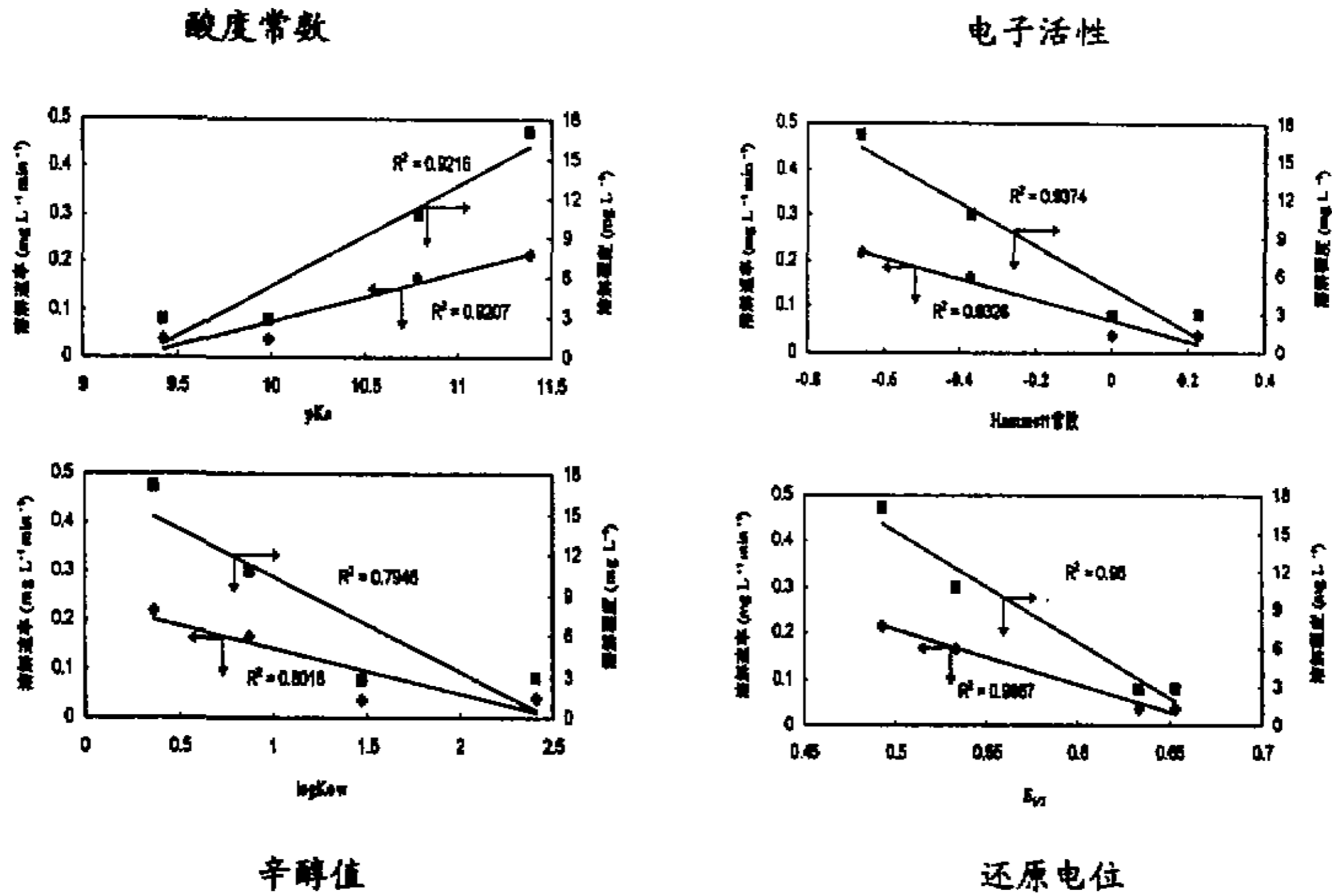


图 6. 锰矿砂对酚类化合物的光氧化催化降解

(4)无机高分子絮凝剂的凝聚—絮凝计算模式

应用无机高分子絮凝剂例如聚合氯化铝进行絮凝过程,其作用机理和多种表现都与传统絮凝剂例如硫酸铝有明显的不同,因此,最优投药量的计算模式也会不同。这类不同特性的本质在于它们的存在形态有区别。聚合铝的优势形态为 Al_{13} 即 $Al_{12}AlO_4(OH)_{24}^{7+}$, 具有比硫酸铝的水解形态有较高的分子量和电荷,因而其作用机理也可认为处于传统絮凝和有机高分子絮凝之间的状态。应用表面配位理论,以表面吸附及沉淀的计算模式处理实验数据,可以得到针对 Al_{13} 的凝聚絮凝定量计算模式。这一过程可以用图 7 及下式表述:

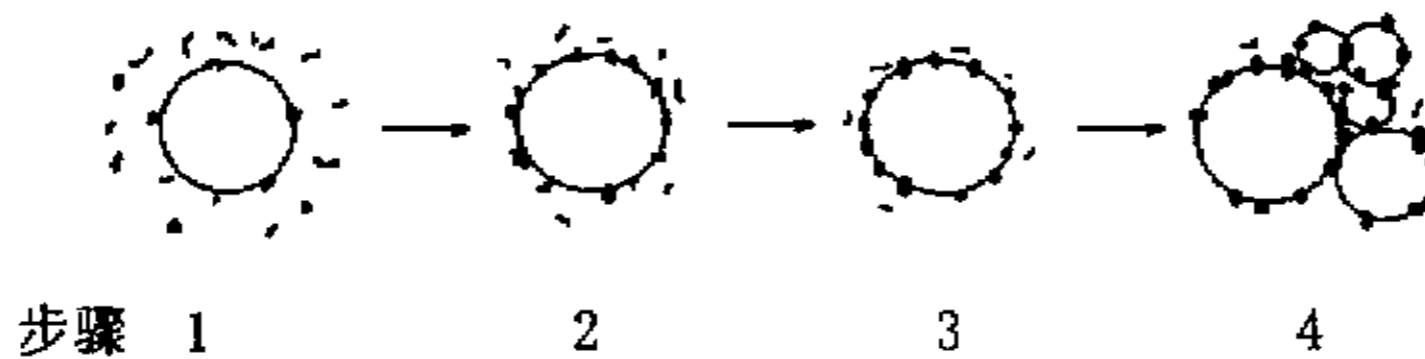
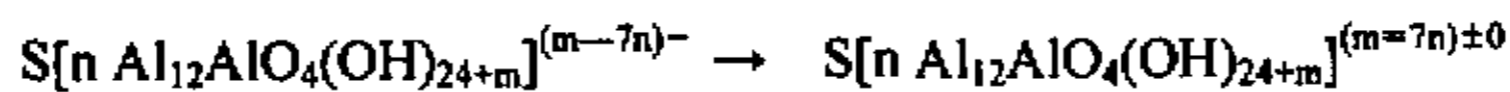


图 7. Al_{13} 表面吸附沉淀絮凝模型

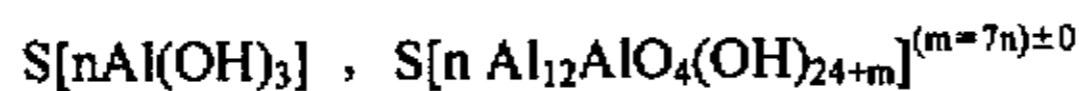
步骤 1: 表面吸附, Al_{13} 吸附到颗粒表面。



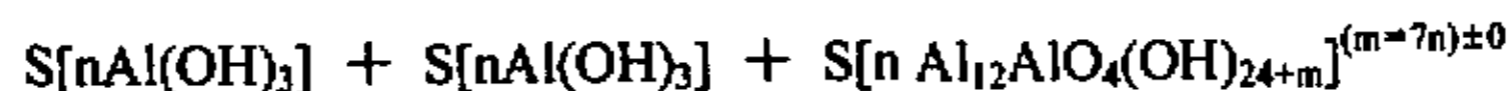
步骤 2: 电中和凝聚, Al_{13} 的正电与颗粒表面负电中和并趋近零电荷。



步骤 3: 表面沉淀, Al_{13} 结合表面及溶液中 OH^- 而趋向氢氧化铝沉淀。



步骤 4: 颗粒絮凝, 各颗粒由氢氧化铝及 Al_{13} 架桥絮凝。



作者:

汤鸿霄

作者单位:

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

本文读者也读过(10条)

1. 方晴, 张莉平, 聂建校, 刘振乾. 高浊度水混凝沉淀浑液面沉速的计算[期刊论文]-长安大学学报(建筑与环境科学版)2004, 21(2)
2. 汤鸿霄. 环境微界面过程研究论文专辑前言[期刊论文]-环境科学学报2003, 23(2)
3. 程相利, 王东升, 栾兆坤, 苍大强, 程相利. 无机高分子絮凝剂的形态稳定性[会议论文]-2000
4. 栾兆坤, 李志国. 我国无机高分子絮凝剂工艺技术的发展与趋势[会议论文]-2003
5. 王向天, 汤鸿霄, 黄君礼. 表面络合理论中常用计算机模型软件[期刊论文]-化学工程师2001(1)
6. 刘文新, 汤鸿霄. 不同地域天然伊利石的多光谱表征与比较[期刊论文]-应用基础与工程科学学报2001, 9(2)
7. 陶庆会, 汤鸿霄. 两种染料与阿特拉津在沉积物上的竞争吸附[期刊论文]-中国环境科学2004, 24(2)
8. 袁元生, 栾兆坤, 朱琨. 标准状态下二氧化氯稳定性研究[会议论文]-2000
9. 王毅力, 李大鹏, 郭瑾珑, 汤鸿霄. 高效凝聚/絮凝-DAF集成系统的初步研究[会议论文]-
10. 王东升, 王水锋, 黄丽, 汤鸿霄. 纳米絮凝剂Al₃(OH)₃的物化性质和稳定性[会议论文]-2004

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Conference_305274.aspx