

④

河流. 泥沙. 重金属. 污染物. 吸附.
试验 综述

第15卷第1期

水利水电科技进步

1995年2月

25-30

河流泥沙吸附-解吸重金属污染物试验研究现状(一)

黄岁梁

万兆惠

TV142

(清华大学 北京 100084)

(水利水电科学研究院 北京 100044)

摘要 自70年代以来,国内外对河流泥沙吸附-解吸重金属污染物进行了广泛的试验研究和实测研究,取得了丰硕的成果,基本上弄清了影响泥沙吸附-解吸重金属污染物的因素,但这些研究大多停留在定性的基础上,推广应用于天然河流解决工程实际问题尚存在一定的困难。本文对此进行总结,并指出目前这一研究存在的不足。实际上,这一问题的研究涉及到环境化学、水力学和泥沙运动力学等专业学科,因此,需要环境工作者和水利工作者共同努力,才能更好地推进这一研究。

关键词 泥沙 吸附-解吸 重金属 综述

由于重金属污染物大部分富集在泥沙颗粒上,以泥沙颗粒为载体迁移转化,因此,泥沙运动在重金属污染物迁移转化中起着重要作用,研究水环境的重金属污染必须和泥沙运动相联系。在中国,重金属仍是一个重要的污染源。现阶段,我国作为一个发展中国家,无论是从技术还是从经济实力出发,都不可能做到重金属的“零排放”,而且我国又是一个多河流、河流含沙量高的国家,因此在我国研究水环境的重金属污染有其特殊重要性。

1 泥沙(沉积物、悬浮物)中各形态重金属含量和泥沙各组分吸附重金属

由于重金属在水环境中的形态不同,其生物毒性和生物可给性完全不一样。例如重金属的溶解相(水相)是直接生物可给的。因此重金属在泥沙颗粒上的形态分布一直是研究的重点。

在 Tessier 的系统中,将泥沙颗粒上结合的重金属划分成5种地球化学相,即离子可交换相(态)(本文中“相”与“态”通用)、碳酸盐相、铁锰铝水合氧化物结合相、有机质和硫化物结合相及残渣相。残渣相中的金属指存在于原生矿物晶格中的金属,称为原生地球化学相,而前四相重金属则是在地表环境中通过各种物理化学和生物化学作用如水解、吸附、沉淀与共沉淀、螯合等与泥沙重新结合而形成的,统称为次生地球化学相。

1.1 天然水环境泥沙中各相重金属的实测研究成果

在我国主要的河流、湖泊和河口都进行过泥沙中各相重金属含量的实测研究^[1~6]。在湘江悬浮物与底泥中重金属形态分布,其总的趋势是一致的^[1]。Cd 主要以碳酸盐结合态和铁、锰水合氧化物结合态存在, Pb 主要以铁、锰水合氧化物结合态存在, Cu 主要以残渣相存在。不同密度级分的悬浮物与底泥中,重金属的含量分布曲线与其密度级分相

似,重矿相富集因子比较大。

暴维英等^①在研究黄河泥沙中各态重金属含量时对比了国内湘江源头、洛阳涧河、洛河、伊洛河和黄河中游的情况,指出泥沙中的重金属形态分布规律不仅受重金属元素本身性质的影响,而且还与泥沙所处的水体环境、泥沙本身的理化性质有关,即泥沙中重金属的形态分布有明显的地域性规律。黄河水属重碳酸盐型(HCO_3^- 离子浓度较高),偏碱性($\text{pH}=7.9\sim 8.3$),水体呈氧化性(氧化还原电位400mV左右)。黄河泥沙主要来自黄土高原,粒径一般在0.05mm以下,有机质含量低,一般小于1%。在这些条件下,黄河泥沙残渣态结合的重金属含量很高(Cu占83%,Cr占76%,Pb占55%),而可交换态金属含量极低,所占比例极小,干流各断面泥沙中金属形态的分布规律基本一致,水环境因素影响相对较小。

黄河悬浮泥沙中粗粒径比例增大,则泥沙中Cu含量会相应降低,但稳定结合态Cu比例会上升。泥沙中Cu、Pb和Cr的形态分布与泥沙的组成和性质密切相关。泥沙中Mn的含量是影响铁锰水合氧化态含量的主要因素,有机质含量是硫化物有机质结合态含量的主要影响因素,K、Na和长石含量对碳酸盐结合态、水合铁锰氧化物结合态都有影响,粒径增大重金属含量减少。

陈静生等^[2~4]在研究锦州湾沉积物重金属污染时,得出影响该地区沉积物中金属地球化学相的主要因素是:①金属地球化学相和污染程度有关,污染较轻的底泥中,重金属主要结合在残渣相中;污染严重的沉积物中,重金属主要存在于非残渣相中;②金属地球化学相与地球化学载体有关。污染较轻的沉积物其化学组成如有机质、碳酸盐、水合铁锰氧化物等(均为重金属的载体)的含量与金属地球化学相的分布有密切的关系;③金属的地球化学相与金属的离子性质有

关。Cd的可交换相比其它金属占有高得多的比例,Cu的有机相显著地高于其它金属,Pb和Zn更多地以碳酸盐相和铁锰氧化物相存在;④地球化学相与粒度组成有关。金属的各种地球化学相主要富集于 $\leq 20\mu\text{m}$ 的细颗粒中,随着粒径变细,各金属地球化学相含量的绝对值增高,而相对比例变化不明显。

1.2 影响泥沙中重金属形态分布的试验研究

就重金属吸附而言,天然水体中悬浮物和沉积物的主要活性组分,通常是粘土矿物、铁锰水合氧化物、有机物和碳酸盐。汤鸿霄等人^[7~9]通过试验,研究了各组分在泥沙吸附重金属中所起的作用。在湘江沉积物样品总吸附量中,粘土矿物的贡献占主要地位(60%~70%),金属水合氧化物(18%~25%)和有机物(11%~22%)大致相等而前者略高,碳酸盐的作用(0.1%~5%)则较小。因此他们提出,各组分在吸附中所起作用的评价应同它们的相对含量联系起来。如湘江底泥,粘土矿物类组分比起金属水合氧化物、有机物和碳酸盐组分多得多,占悬浮物样品总量的80%~90%,尽管其单位重量的吸附值较低,但它在悬浮沉积物样品总吸附值中占有最大份额,在吸附中起主要作用。

许鸥泳等人^[10]用金沙江渡口河段未污染断面沉积物和太湖二湾地段表层沉积物研究了颗粒物上吸附的重金属结合态平衡模式。Cu、Cd在沉积物样品吸附的各结合态的等温线,在体系中未明显产生沉淀之前,均符合兰格茂尔方程。据此作者提出了如下的吸附平衡模式:

$$c_T = c + \left(\sum_{i=1}^n \frac{c}{A_i + B_i c} \right)^s \quad (1)$$

式中 c_T 为金属离子起始总浓度; c 为平衡

①. 黄河水资源保护科学研究所,黄河中游泥沙对重金属迁移转化影响的研究,1988.

浓度; A_i, B_i ($i=1, 2, 3, 4$) 分别表示离子可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机质结合态吸附等温线中的系数。

$\frac{c}{x/m} = A_i + B_i c$, x/m 表示单位重量悬浮物的吸附量; s 为悬浮泥沙浓度。

陈静生等^[2~4]提出, 重金属在水体沉积物各地球化学相上的分配比例, 在很大程度上受沉积物各地球化学相的含量所控制。当沉积物其它地球化学相含量不变时, 金属在某一地球化学相的含量比例与这一地球化学相在沉积物中的含量呈正相关。如其试验中模拟沉积物高岭石与腐殖质含量恒定时, 随着水合铁锰氧化物含量的增高, Cu 在其上的分配比例逐渐增高, 而在腐殖质上和高岭石上 Cu 的分配比例逐渐降低。

综上所述, 沉积物中各结合态重金属的含量与沉积物吸附活性成份各组分的含量存在成正比的关系, 但还受水环境化学条件的控制, 且与重金属本身的性质有关。至于天然河流水体中的情况则更为复杂^[11~32], 沉积物中各结合态重金属的含量有很强的地域性, 不能一概而论。

2 泥沙吸附重金属吸附特征的试验研究

国内外对泥沙(悬浮物、沉积物)吸附重金属污染物的吸附特征及影响因素进行了非常广泛的试验研究。就国内来说, 沙样遍及国内的主要河流、河口、港湾, 特别是污染严重水域, 如湘江株洲段、珠江广州段、长江南京段、松花江和黑龙江同江段、黄河中游段、金沙江渡口段、蓟运河、鄱阳湖、锦州湾、厦门港、渭河宝鸡段和汉江等。试验主要采用室内静态试验(间隙法), 比较各因素对吸附量的影响。

2.1 吸附(解吸)速率(吸附动力学)试验研究

泥沙对重金属吸附速率的大小, 直接反

映重金属污染物在一定水环境条件下的迁移性能。了解泥沙吸附重金属污染物达到平衡所需的时间及吸附量(或水相浓度)随时间增长(或减少)的特性, 对于认识重金属污染物的污染范围及水环境容量是有很大帮助的。

金相灿等^[1]从基本的吸附速率方程出发, 当固-液两相吸附反应遵循 Freundlich 吸附等温式时, 导出活化能方程, 并通过一系列假定, 得出如下的吸附速率方程

$$\frac{\partial N}{\partial t} = k_1 \xi^{-1} \left(\frac{c}{s} \right) - k_2 \xi^b N \quad (2)$$

式中 N 为单位重量泥沙的吸附量; ξ 数值上同 N , 无量纲; c 为水相浓度; s 为悬浮泥沙浓度; k_1 及 k_2 分别为吸附和解吸速率系数。

在试验的基础上, 作者用上述方程研究湘江株洲段泥沙对 Cd 和 Hg 的吸附动力学性质, 认为: ①湘江株洲段泥沙吸附 Cd 和 Hg 的速率系数 k_1 分别为 $2.71 \times 10^{-3} \sim 9.07 \times 10^{-3} \text{ l/s}$, $0.63 \sim 1.61 \text{ l/s}$, 解吸速率系数 k_2 分别为 $3.11 \times 10^{-6} \sim 1.83 \times 10^{-5} \text{ l/s}$, $5.87 \times 10^{-10} \sim 7.71 \times 10^{-9} \text{ l/s}$; ②环境因子的改变对 Cd 的 k_1 值均有影响, 如温度由 25°C 升到 35°C 时, k_1 从 6.39×10^{-3} 增加到 81.6 ; 悬浮泥沙浓度由 0.3 kg/m^3 增加到 0.5 kg/m^3 时, k_1 值由 2.53×10^{-4} 增加到 5.49 。

作者认为当某金属的吸附符合 Freundlich 吸附等温式时, 其动力学过程可用方程(2)描述。不难看出, 作者给出的吸附速率参数 k_1 对环境条件极其敏感, 如泥沙浓度由 0.3 kg/m^3 增加到 0.5 kg/m^3 , k_1 由 2.53×10^{-4} 增加到 5.49 , 增大上千倍, 这说明上述动力学方程不一定合适。事实上, 当吸附达到平衡时, 应有 $\frac{\partial N}{\partial t} = 0$, 由方程(2)也导不出 Freundlich 吸附等温式: $N_\infty = k c^{1/n}$, k 和 n 为常数。

徐南妮^[33]比较研究了湘江泥沙对 Cu, Cd 和 As 的吸附速率, 采用方程(2)计算吸

附速率系数 k_1 和解吸速率系数 k_2 , 结果 k_1 和 k_2 对环境因子的变化仍十分敏感。这是否说明, 即是使某金属的吸附能够用 Freundlich 吸附等温式描述, 但由此出发推导吸附动力学方程仍存在较大误差, 是因为 Freundlich 吸附等温式毕竟是一经验公式, 理论上不完善, 还是因为推导过程中的过于简化造成的, 尚需要进一步研究。

吴青等^①研究了黄河中游悬浮泥沙对 Cu、Cd 和 Zn 的吸附速率。吸附速率是根据吸附量随时间变化曲线的斜率确定的。试验中泥沙浓度为 10kg/m^3 , 比较高, 泥沙粒径 $0.010\sim 0.025\text{mm}$ 。结果表明: ①Cu 的吸附速率远大于 Cd 和 Zn 的, Cd 和 Zn 的比较接近而前者略大, Cu、Cd 和 Zn 吸附量达到平衡吸量的一半时, 时间分别为 30s, 300s 和 300s, 说明吸附反应瞬间, Cu 的吸附相当剧烈, 5 分钟之内, 三元素的浓度变化较大, 反应进行到 10 分钟, 吸附已基本达到平衡。作者认为, 由于黄河水体含沙量比其它河流高得多, 泥沙的吸附速率也大得多, 达到吸附平衡的时间也短得多。在三元素共存体系下, Cu、Cd 和 Zn 的吸附时变曲线与各元素单独吸附规律相同, 即吸附速率 $\text{Cu} \geq \text{Cd} \approx \text{Zn}$, 但数值却明显减少; ②当有其它金属离子共存时, 三种元素的吸附速率均较单独吸附时变小, 其中共存离子对 Cd、Zn 的影响较大, 而对 Cu 的影响较小。因此离子吸附能力越强, 受其它离子吸附的影响越小; ③关于初始浓度对吸附速率的影响, 认为初始离子浓度越高, 被吸附离子之间有相互竞争作用, 因而认为存在最佳初始浓度值; ④在与吸附试验相同的条件下, 于滤去泥沙的黄河清水中对 Cu、Cd 和 Zn 的沉淀速率进行了测定。三元素的沉淀速率大小顺序与它们的吸附速率大小顺序一致, 即 $\text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn}$, 与三元素的沉淀溶度积是一致的; ⑤通过比较三元素吸附和沉淀过程曲线, 认为金属元素由液相转入

固相的主要途径, 不同元素是不同的, 但在黄河高悬浮物浓度的情况下, 金属由液相转入固相的主要途径是泥沙的吸附, 化学沉淀为辅。值得注意的是由于在吸附试验时, 很难区分吸附和化学沉淀, 而且天然水体中金属离子浓度一般很低, 泥沙吸附又总是存在, 因此当前绝大多数研究者均把液相浓度减少转入固相的作用统称为吸附。实际上, 在吴青等人进行的吸附试验中, 仍然不能排除化学沉淀在起作用, 而且这中间是否存在相互影响, 即泥沙存在时, 如何研究化学沉淀, 区分化学沉淀和吸附还需要做深入细致的研究工作, 但他们的工作无疑具有启示作用。

周孝德^[34,35]用兰格茂尔 (Langmuir) 吸附动力学方程: $\frac{dN}{dt} = k_1c(1-N) - k_2N$ 研究了渭河泥沙和汉江泥沙对 Cu 的吸附速率。作者将 $N|_{t=0} = 0$ 代入该方程积分得出:

$$N = \frac{k_1c}{k_1c + k_2} [1 - e^{-(k_1c + k_2)t}] \quad (3)$$

需要指出, 这一作法是有问题的, 因为事实上, 吸附量 N 和水相浓度 c 都是时间 t 的函数, 因此, 仅用 Langmuir 吸附动力学方程和初始条件方程不能封闭, 无法积分。

综上所述, 应当承认, 目前对泥沙吸附重金属污染物动力学过程的研究是有限和不够深入的。一部分研究者用 “Freundlich” 型吸附动力学方程和 Langmuir 型吸附动力学方程, 研究泥沙的吸附动力学特征, 比较衡量泥沙吸附速度的两个参数, 即吸附速率系数 k_1 和解吸速率系数 k_2 的差别, 这种作法无疑是值得肯定的。即由泥沙平衡吸附服从的等温式, 确定相应的动力学方程来描述、研究吸附动力学过程。但这其中一些研究者用基于 Freundlich 吸附等温式, 通过一系列假定后导出的吸附动力学方程(2), 无论是就这

① 黄河水资源保护科学研究所. 黄河中游泥沙对重金属迁移转化影响的研究. 1988.

个方程计算结果的合理性,还是导出方程的结构都存在一些不足,而且该方程是一微分方程,用于确定吸附、解吸速率系数 k_1 , k_2 极端不便。另一些研究者希望用 Langmuir 吸附动力学方程,但在积分化简过程中将 c 作为常数处理,这是值得研究的。

也许是使用吸附动力学方程研究吸附动力学过程比较困难,王晓蓉等^[36]、吴青等用吸附速率,由吸附量(随时间增长)过程曲线的斜率确定,来研究吸附动力学过程。毫无疑问,这种方法非常直观,但由于吸附量随时间一般不是匀速增长,因此吸附速率一直在发生变化(一般是减少),因此这样确定的吸附速率任意性很大(如果采用平均吸附速率,则又会抹掉泥沙吸附过程的不均匀性),实际上,只能进行定性地比较。

从以上研究者的成果来看,影响泥沙吸附重金属污染物动力学过程的因素是很多的,如水环境化学条件、吸附剂(泥沙组成、浓度)条件、吸附质(重金属)特性等。至于泥沙吸附达到平衡需要多少时间,由于各试验者的条件不同,因此目前尚无定论。

2.2 吸附等温线和吸附量影响因素的试验研究

天然水环境中,吸附剂性质(如泥沙浓度、级配)及水动力条件(如流速)等随流域内气象因素和波面情况而变,水温随季节而变,水环境化学条件如离子组成、数量、pH 值、氧化还原电位等及重金属污染物浓度均随工农业生产及排污情况而变。因此研究吸附剂性质、吸附质、吸附介质(水)及水环境化学条件(包括水温)等对重金属吸附的影响是必要的。

王晓蓉等^[35]用金沙江渡口段的泥沙进行吸附试验,研究了 pH 值、悬浮物浓度、粒度大小及重金属离子共存对重金属吸附的影响。设计的基本条件为:重金属离子浓度均以允许最大排放浓度(除 Cd 外)为试验浓

度,即 Zn: 5ppm, Co: 1ppm, Ni: 1ppm, Cu: 1ppm, Cd: 1ppm (排放标准为 0.5ppm), 吸附剂量相当于悬浮物浓度为 0.1kg/m³, 粒径小于 50 μ m, 江水的 pH 值为 8 左右, 水温为 25℃。在此条件下根据分配系数公式 $k_d = \frac{N_{\infty}}{c_{\infty}}$ 计算了各重金属的分配系数: Zn: 2.4×10^4 , Cd: 1.4×10^4 , Cu: 1.1×10^4 , Ni: 7.1×10^3 , Co: 1.4×10^3 。江水 pH 值对颗粒物吸附重金属的影响是: 在没有颗粒物存在时, 江水可溶性重金属含量随江水 pH 值增大而增大, 由于金属离子本身的水解和沉淀, 金属离子向固相转移, pH 在 9~10 时, 可溶性重金属接近于零; 当有颗粒物存在时, 水中可溶性重金属在较低 pH 值就可向固相转移。因此作者指出, 对于 pH 值较高的金沙江水(pH 值常年保持 8~8.5 之间)来说, 由于重金属离子不同程度的水解、沉淀加上颗粒物对重金属的吸附作用, 控制着江水中可溶性重金属的浓度, pH 值是决定性的因素。在试验浓度下, 颗粒物对重金属的吸附量随 pH 值增大而增大, 每个重金属在临界 pH 值下吸附量最大。

吴青等^①用黄河中游泥沙对重金属吸附、解吸进行了一系列模拟试验。结果表明: ①Langmuir 和 Freundlich 吸附等温式均能较好地描述黄河泥沙对 Cu, Cd 和 Zn 的吸附行为, 但 Langmuir 型吸附等温式在整个浓度范围内, 尤其是初始重金属浓度较高范围内较 Freundlich 型更为适合。黄河泥沙对重金属的吸附能力顺序为 Cu>Cd>Zn; ②Cu, Cd 在高纯水和黄河水中的吸附行为没有明显差别。这一方面是由于试验含沙量较高, 泥沙中易溶盐的溶解, 使得两水体性质差别不大; 另一方面也说明, 水体其它离子强度对 Cu, Cd 的吸附没有明显影响。③泥沙粒径对

① 见前页注。

Cu 的吸附影响很大,细粒部分的饱和吸附量高,吸附等温线较陡,粗粒部分饱和吸附量较低,吸附等温线较缓,但在液相平衡浓度较小(此时,吸附等温线接近直线)时,差别不明显。作者将汤鸿霄等关于“粘土矿物的饱和吸附值是其中各部分饱和吸附值的总和”加以推广,认为混合沙的饱和吸附量等于其中各粒径饱和吸附量之和,并用实测资料验证,结果尚好,因而提出不同断面具有不同级配的泥沙,其饱和吸附量均有良好的加和性。需要指出,作者并没有进行粗细颗粒于一体中共存的吸附试验,因而这一概念只是一种理想化的概念模型,实际情况如何还需要进行更深入的研究。④作者研究了含沙量从 4kg/m^3 变到 40kg/m^3 时,吸附量的变化。认为从总的饱和吸附量看,泥沙含量对 Cd 的吸附有明显影响,泥沙含量越高,总的饱和吸附量越高,但总的吸附量曲线斜率保持恒定,并不随含沙量的增加而变化。⑤离子浓度提高(溶液中 Ca^{2+} , Na^+ 浓度),泥沙对 Cu 的饱和吸附量稍有下降,而对 Cd 的影响较大,其吸附量下降较多,即发生较多解吸。⑥关于元素间的竞争吸附,通过 Cu, Zn, Cd 离子共存的竞争吸附表明,在金属离子浓度低时,元素间竞争吸附很弱,这相当于未污染的天然河流的情况。受到污染的水体,元素间存在竞争吸附,其结果,元素的吸附能力越强,竞争能力越强,对其它元素的影响越大;⑦关于 pH 值,作者认为,泥沙吸附重金属离子随 pH 变化曲线和重金属离子沉淀随 pH 变化曲线有相同的趋势,存在低 pH 的弱吸附区、中 pH 稳定吸附区和高 pH 吸附沉淀区。关于此点,汤鸿霄等指出,对于不同的矿物颗粒和不同的初始重金属浓度,三区出现的 pH 也不尽相同。

章慧珠等^[1]、徐麟等^[12]、周孝德^[35]研究了影响泥沙吸附的因素如含沙浓度、泥沙粒径、温度、泥沙种类、矿化度及金属离子种类对吸附的影响,这里不再赘述。

从以上可以看到,和泥沙吸附重金属污染物动力学过程研究比较起来,泥沙吸附等温线(平衡吸附量)的研究要丰富得多,对影响泥沙平衡吸附量的各种因素均进行了试验,可认为:①河流泥沙吸附重金属污染物可用 Freundlich 型和 Langmuir 型吸附等温线描述,两者均有足够的精度,而重金属、泥沙种类等只影响吸附等温式的参数(即是一条具体的吸附等温式);②水环境化学条件的影响:pH 值和水温升高,一般有利于吸附的进行,而矿化度(离子浓度如 Ca^{2+} , Na^+ 浓度)升高则不利于吸附;③天然河流水体中重金属污染物从不饱和的液相中转移到固相的主要途径是泥沙吸附,特别是泥沙浓度高、粒径细、pH 较小时;④不同重金属离子共存,存在竞争吸附,吸附量一般均有些减少,但不同重金属不同,吸附能力强的重金属受共存离子的影响小;⑤泥沙浓度升高,单位重量泥沙的吸附量减少;粒径变小,吸附量增大。

同时也可以看到,上述试验研究大多是定性的,且和天然河流水体的实际情况:在一定的水流区域,一定的时间内,水环境化学条件如 pH 值、矿化度(吸附介质水的离子浓度)、水温等基本相同,比较稳定^[6],而泥沙浓度、粒径组成则变化较大。因此从实际的角度出发,更深入地研究泥沙浓度、粒径组成对泥沙吸附-解吸的影响就显得尤为迫切和重要。

(待续)

(收稿日期:1994-07-01)