

水环境变化下泥沙颗粒的界面作用特征研究*

李秀英¹, 陈志和¹, 孔萌^{1,2}, 吕超寅³

(1. 中山大学水资源与环境研究中心, 广东 广州, 510275;

2. 浙江省水文局, 浙江 杭州 310009;

3. 珠海市斗门区堤围管理中心, 广东 珠海 519100)

摘要: 通过泥沙颗粒表面孔隙特征分析实验与硝酸铜吸附实验, 分析比较干净态泥沙与原状沙的界面作用规律, 说明水环境变化下泥沙颗粒的界面作用特征。采用物理化学吸附仪分析泥沙颗粒的表面形貌特征, 实验结果揭示干净态泥沙表面孔隙结构丰富, 表面形貌较原状沙复杂。铜离子吸附实验结果给出干净态泥沙与原状沙的最大饱和吸附量分别为 0.854 与 4.525 g/kg, 吸附/解吸速率分别为 1.511 与 5.652, 表明了原状沙界面作用能力高于干净沙。水环境变化造成污染物在泥沙颗粒表面的吸附与聚集, 改变了泥沙颗粒的表面形貌特征, 而生物膜与腐殖质的存在增强了泥沙颗粒的界面作用能力, 界面作用特征由物理吸附作用转变为化学吸附作用。

关键词: 泥沙颗粒; 界面作用; 表面孔隙; 铜离子

中图分类号: TV141 文献标志码: A 文章编号: 0529-6579(2011)04-0139-05

Study of Interfacial Interaction Properties of Sediment Particles with the Change in Water Environments

LI Xiuying¹, CHEN Zhihe¹, KONG Meng^{1,2}, LV Chaoyin³

(1. Center of Water Resources and Environment Research, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

2. Zhejiang Provincial Hydrographic Office, Hangzhou 310009, China;

3. Doumen District Embankment Management Center, Zhuhai 510100, China)

Abstract: Interfacial interaction properties are related to the surface properties of sediment particles. Surface properties and interfacial interactions are modified with the change in water environments. Experiments of surface pore characteristics and copper adsorption were performed to analyze the interfacial interaction of cleaned sediments and the original state sediments with the change of water environments. Physical and chemical adsorption apparatus was adapted to measure surface morphology characteristics of sediment particles. The experimental results reveal that cleaned sediments have richer surface pore structures and more complex surface topography. In copper ions adsorption experiments, saturated adsorption capacities of cleaned and original sediments are 0.854g/kg, 4.525g/kg, and adsorption/desorption ratios are 1.511 and 5.652, respectively. Original sediments have stronger ability of interfacial interaction than cleaned sediments. Contaminations are adsorbed to particle surfaces, which results in the change of the surface morphology of particles. Biomenbrane and humus adhered to the particles' surface enhance the interaction ability. With the change in water environments, interfacial interaction of sediment transformed from physical adsorption to chemical adsorption.

Key words: sediment particle; interfacial interaction; surface pores; copper ions

* 收稿日期: 2010-07-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50909107); 中国博士后科学基金资助项目(20090460826)

作者简介: 李秀英(1987年生), 女, 研究生; 通讯联系人: 陈志和; E-mail: chzhhe@mail.sysu.edu.cn

随着工业、农业和社会生活的发展,大量的废水直接进入河道中,使水体环境发生了很大的改变。陈静生^[1]等分析了长江、黄河水体中氮、磷等主要离子浓度,结果表明水体中主要离子浓度呈上升趋势,水体的酸化程度增加。水体环境中的各种离子容易与泥沙发生界面交互作用,水环境的变化使得泥沙颗粒的界面作用特征不断发生改变。水体中的钙、镁、钠等盐类对泥沙颗粒吸附重金属离子有显著的影响,随着离子强度增加,重金属的吸附量减少^[2]。郭长城^[3]等在泥沙对富营养化水体中磷的吸附特性研究中指出:在强酸条件下($\text{pH}=1$),泥沙对磷的吸附效果好;在强碱条件下($\text{pH}=11$),呈现了极强的释放反应。通过吸附动力学方程和质量守恒方程分析重金属水相初始浓度对水相平衡浓度和泥沙吸附总量的影响,表明平衡浓度随初始浓度增大而增高,泥沙吸附总量也在不断增加,并逐渐接近泥沙饱和吸附量^[4]。生活污水中大量的氮、磷等营养元素有利于生物膜在泥沙颗粒表面的生长,生物膜的存在增加了泥沙对水体中污染物的吸附能力。水环境的恶化使泥沙与污染物之间的界面作用特征复杂化,泥沙悬移质吸附大量的污染物并累积于沉积层中。水体扰动使沉积物悬浮于上覆水中,加大了泥沙颗粒与污染物反应的接触面,原累积于沉积物内部大量的污染物也会被释放出来^[5-6],对水体造成二次污染。

水环境中泥沙颗粒与物质的相互作用发生在颗粒物的表面,水环境变化除了影响泥沙的界面作用特征,也改变了泥沙颗粒的表面特性。陈志和^[7,8]等研究了泥沙颗粒的表面形貌结构与污染物质的界面作用特征,表明泥沙颗粒形貌结构是影响重金属吸附的重要因素。方红卫等^[9]采集了不同河流的泥沙颗粒进行电镜观察,研究表明了泥沙颗粒形貌随着水环境变化而改变,泥沙颗粒形貌反映了水环境健康程度。泥沙颗粒与污染物质的界面交互作用不仅改变了污染物质在固液两相间的赋存状态,泥沙颗粒表面形貌特征也改变,泥沙输移规律和界面作用也因此发生变化。

综上所述,在水环境变化的情况下,泥沙颗粒表面形貌特征发生了很大的变化,颗粒物的比表面积和孔隙分布特征的差异反映了不同的水环境条件。利用物理化学吸附仪计算泥沙颗粒表面孔隙特征,采用等温线拟合的方法计算泥沙颗粒的界面作用能力,分析水环境变化下影响泥沙颗粒界面作用能力的主要因素及界面作用特征。

1 实验方法

水体中泥沙颗粒与污染物质的界面作用,造成泥沙颗粒表面吸附、聚集了许多物质^[8]。为了分析比较水环境变化下泥沙颗粒界面作用特征,分别采用 X 射线粉末衍射、泥沙颗粒表面孔隙特征分析及重金属铜离子吸附等实验方法。X-射线衍射实验给出沙样的矿物质组成;通过 BET 实验得到泥沙颗粒的表面孔隙特征;分析重金属铜离子吸附实验结果给出泥沙颗粒的界面作用特征变化。通过上述实验,分析干净态泥沙和原状沙在组成组分和颗粒表面特性上的差异。根据 Langmuir 吸附等温式对铜离子吸附实验结果进行拟合,分别计算干净态泥沙和原状沙的界面作用能力,结合 X-射线衍射实验与 BET 实验结果,分析泥沙颗粒界面作用特征的变化。

1.1 实验预处理

沙样采样于珠海市黄杨河石角冲闸外滩涂地。黄杨河位于珠海斗门,水质符合 II 类地表水标准。

沙样经过烘干与过筛处理,用 100 目筛去除粒径较大的颗粒及杂质,密封保存备用。实验预处理中沙样用盐酸、双氧水和去离子水反复清洗,烘干后即得干净态沙样,具体处理步骤详见文献 [7]。实验在中山大学地理科学与规划学院水化学与水处理实验室完成。

1.2 X-射线粉末衍射实验(X-ray Diffraction, XRD)

将泥沙按粉末压片法进行 X-射线衍射分析,测试条件为:FeK α 辐射($\lambda=0.19373\text{ nm}$),管压 40 kV,扫描速度 $0.02^\circ/0.4\text{ s}$ ^[10]。实验在中山大学测试中心完成。

1.3 泥沙颗粒表面孔隙特征分析实验

实验仪器采用 ASAP 2020 V3.00 E 物理化学吸附仪,在 77.4 K 温度下将干燥的原状沙和干净沙样品放入仪器中进行氮气吸附-脱附实验,计算泥沙样品的比表面积 A_s 、总孔体积 V_p 和平均孔径 r_p 。实验在华南理工大学南校区化学实验分析中心完成。

1.4 硝酸铜吸附实验

实验分为干净沙和原状沙两组。泥沙浓度为 1 kg/m^3 ,硝酸铜溶液的初始浓度分别为 1、2、3、4、5 与 10 mg/L ,实验过程中搅拌仪转速设置为 190 r/min 。称取 1 g 泥沙与 1 L 硝酸铜溶液充分混合后,置于搅拌仪中搅拌 180 min 。搅拌结束后取 20 mL 上层清液通过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤,向滤液中

滴入稀硝酸防止生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀,使用原子吸收分光光度计分别检测初始溶液浓度和滤液浓度。硝酸铜初始溶液的浓度与滤液浓度的差即为泥沙的吸附量。实验在中山大学地理科学与规划学院综合实验室完成。

2 计算分析方法

2.1 泥沙颗粒表面孔隙特征分析方法

在相对压力为 0.05 ~ 0.35 范围内,吸附等温线可用 BET 方程来描述。根据氮气在干净沙和原状沙表面的吸附等温线绘出 BET 图,由直线的斜率和截距可得出单分子层的吸附量 ν_m ,由此计算比表面积 A_s , N 其中是 Avogadro 常数, a_m 为分子占有面积, M 是吸附质的相对分子质量。

$$A_s(\text{m}^2/\text{g}) = (\nu_m N a_m / M) \times 10^{-18} \quad (1)$$

在相对压力 $p/p_0 = 1$ 时,孔内气体因凝聚而成液态,根据总气体吸附量 M_p 和吸附质液体密度 d ,可得吸附质体积 V_p ,即为总孔体积。

$$V_p = M_p / d \quad (2)$$

假定孔径为圆筒状,根据总孔体积和比表面积可计算出平均孔径 r_p 。

$$r_p = 2V_p / A_s \quad (3)$$

具体计算方法详见文献 [11]。

2.2 Langmuir 吸附等温式拟合方法

在泥沙对污染物质吸附的实验研究中,通常采用 Langmuir 模式与 Freundlich 模式来描述泥沙对污染物质的吸附行为。许多实验结果表明 Langmuir 吸附等温式适合用来描述泥沙对重金属污染物的吸附^[12]。本文采用 Langmuir 吸附模式:

$$N_\infty = b \frac{C_\infty}{k + C_\infty} \quad (4)$$

式中, N_∞ 为固相平衡吸附量; C_∞ 为溶解态重金属平衡浓度; b 为吸附达到饱和时的最大吸附量; k 是解吸速率系数和吸附速率系数之比。将 (4) 式转化可得

$$\frac{1}{N_\infty} = \frac{k}{b} \cdot \frac{1}{C_\infty} + \frac{1}{b} \quad (5)$$

通过上式计算实验结果,即可以得出系数 b, k 值。

3 实验结果与讨论

3.1 XRD 实验结果

图 1 为实验预处理前后泥沙颗粒的 XRD 能谱图,显示泥沙颗粒的主要组成为石英、白云母与高岭石。图中干净沙和原状沙的主要衍射峰的位置和强度几乎一致,表明了预处理过程中没有破坏泥沙

颗粒的矿物成分。

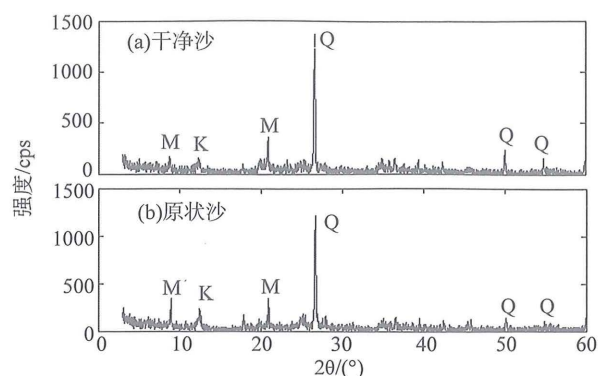


图 1 X-射线衍射能谱图

Fig. 1 X-ray diffraction energy spectrum diagram

3.2 总孔体积、平均孔径和比表面积的变化

通过物理化学分析仪,得到干净沙和原状沙的氮气吸附-脱附曲线,见图 2。吸附-脱附过程中由于泥沙颗粒表面孔隙内发生毛细管凝聚,因此吸附等温线与脱附等温线之间存在明显滞后现象,表明了泥沙颗粒表面上存在孔隙结构。

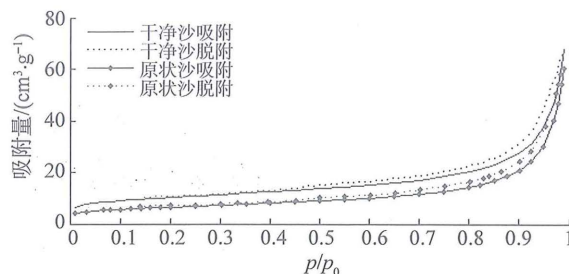


图 2 实验沙样的吸附-脱附曲线

Fig. 2 Adsorption/desorption isotherms of samples

预处理前后,泥沙颗粒表面孔隙特性发生了较大变化,表 1 给出了干净沙和原状沙总孔体积、平均孔径和比表面积实验结果,显示预处理后干净沙的比表面积与总孔体积皆增加,分别为 $36.52 \text{ m}^2/\text{g}$ 与 $0.1027 \text{ cm}^3/\text{g}$,相较于原状沙的 $23.32 \text{ m}^2/\text{g}$ 与 $0.0933 \text{ cm}^3/\text{g}$,增加率达到 157% 与 110%。泥沙颗粒与污染物质发生界面作用后,污染物质吸附于表面孔隙,使得泥沙颗粒比表面积与总孔体积减少。图 4 为干净沙与原状沙的孔径分布,预处理前后 $D = 0 \sim 10 \text{ nm}$ 孔径发生了明显变化, $D > 10 \text{ nm}$ 的孔径变化不大,表明了界面作用过程中泥沙颗粒表面较小的孔隙容易被污染物质填充。通过预处理将泥沙颗粒表面污染物质去除, $D < 10 \text{ nm}$ 孔隙增加,因此干净沙的平均孔径值较原状沙较小。

表 1 实验沙样的孔隙特征实验结果

Table 1 Experiment results of pore characteristics

实验结果	总孔体积 ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径 nm	比表面积 ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
干净沙	0.102 7	13.56	36.52
原状沙	0.093 3	16.73	23.32

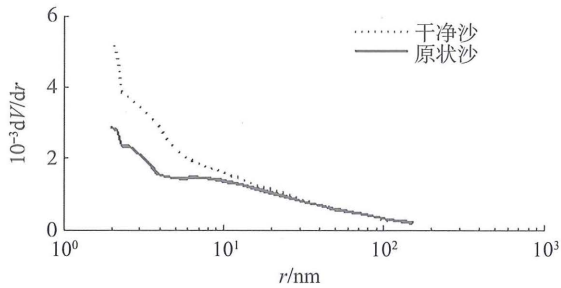


图 3 实验沙样的孔径分布图

Fig. 3 Pore size distribution of samples

3.3 吸附实验结果与分析

实验结果采用 Langmuir 吸附等温式计算干净沙和原状沙的 b 与 k 值, 等温式拟合情况见图 4。根据前述 Langmuir 吸附等温式拟合方法得出原状沙的最大饱和吸附量 b 为 4.525 g/kg, 干净沙为 0.854 g/kg, 原状沙的最大饱和吸附量 b 是干净沙的 4 倍; 原状沙的吸附/解吸速率比值 $1/k$ 为 5.652, 干净沙为 1.511, 原状沙的吸附/解吸速率比值 $1/k$ 是干净沙的 1.96 倍。分析结果表明原状沙最大饱和吸附量和吸附能力均大于干净沙, 原状沙的界面作用能力强于干净沙。

3.4 讨论

XRD 实验表明处理前后泥沙的主要矿物成分没有发生明显变化, 但泥沙处理后其比表面积和总孔体积增加, 显示了原状沙表面及孔隙内有污染物附着。因此, 原状沙与干净沙的区别表现在两个方面, 一是颗粒表面孔隙结构的差异, 二是颗粒表面覆盖物的差异。

颗粒物表面是泥沙颗粒和污染物进行界面交互作用的场所, 其表面理化性质影响着泥沙的界面作用特征, 通常由比表面、孔隙分布和表面电荷来表征。一般来说, 颗粒物的比表面积与颗粒物的吸附性能成正比。将颗粒物与金属离子的界面交互作用用双电层结构模型来表示, 其中双电层的结构是由颗粒表面的带电层和液体中的扩散层组成, 泥沙颗粒表面的表面电荷带负电。颗粒的比表面积越大, 颗粒表面的负电荷越多, 则吸附水体中正价离子的能力越强。在活性炭吸附剂孔分布相同的情况下,

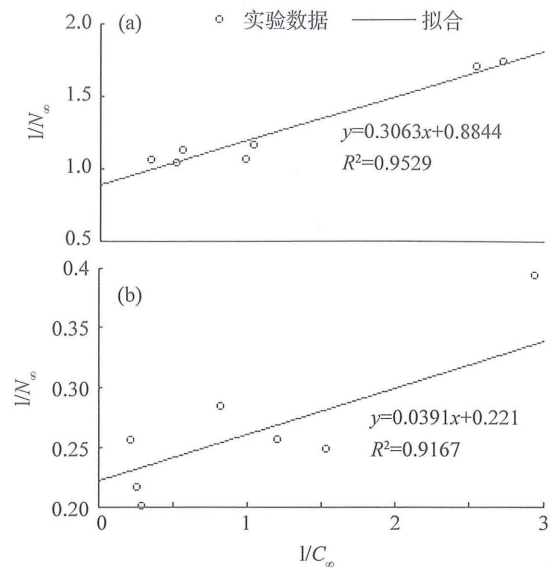


图 4 Langmuir 吸附等温式拟合

Fig. 4 Fitting of Langmuir adsorption isotherm

超高比表面积活性炭的比表面积越大, 越有利于天然气的吸附储存, 且吸附储存天然气的能力受吸附温度和压力的影响越明显^[13]。将炭黑和活性炭的表面特性进行比较时发现炭黑的比表面积低于活性炭, 但因为炭黑表面呈酸性的缘故, 炭黑对 Pb^{2+} 的吸附能力强于活性炭^[14]。泥沙颗粒作为一类多孔体, 经实验预处理后其比表面积和平均孔径均增加, 但是原状沙的界面作用能力强于干净沙, 表明颗粒物表面的覆盖物增强了其界面作用能力。泥沙颗粒表面是污染物迁移转化的重要场所, 污染物在颗粒表面的大量积聚有利于微生物在其表面吸附成膜, 也有利于腐殖质在颗粒表面的附着。微生物通过分泌胞外聚合物粘附在颗粒物表面并和胞外聚合物一起形成生物膜^[15]。一般由金属氧化物、有机质和少量矿物质等物质组成, 其中铁、锰氧化物是影响痕量重金属在水环境中的迁移及最终归宿, 由于水环境的影响, 不同水体中的生物膜同一组分对重金属有不同的吸附能力^[16]。未经实验处理的原状沙中含有丰富的腐殖质, 腐殖质是动植物经过长期的物理、化学和生物作用形成的一种大分子聚合物, 对金属离子同时存在吸附作用和螯合作用, 其中胡敏酸和金属离子一般结合形成难溶的螯合物^[17]。

经实验预处理后干净沙颗粒比表面积增大, 表面孔隙结构更加复杂, $D < 10\text{nm}$ 孔径明显增加, 对 Cu^{2+} 的吸附能力显著增强, 具有较强的界面作用能力。利用 Langmuir 吸附等温式拟合铜离子吸附实验结果, 计算出原状沙的最大饱和吸附量和和

附/解吸速率比值均大于干净沙,说明原状沙表面所覆盖的污染物质(包括生物膜和腐殖质)增强了泥沙颗粒的界面作用能力。泥沙颗粒的表面特征与其周围的水体环境是密切相关的,水体环境改变使得泥沙颗粒的界面作用特征发生变化,从而改变了污染物的迁移转化规律。预处理后泥沙颗粒恢复到较纯净的状态,粘土矿物和泥沙颗粒表面孔隙特征是影响泥沙颗粒界面作用能力的主要因素。污染物在泥沙表面及孔隙内的不断聚集改变了颗粒物的表面形貌特征,同时也为生物膜和腐殖质等物质在泥沙颗粒表面附着提供了良好的条件,它们的存在增强了泥沙颗粒对重金属的吸附作用和螯合作用,界面作用特征以化学作用为主。

4 结 论

经实验预处理之后的泥沙恢复到较纯净状态,其表面形成的膜状物质已基本去除,颗粒的比表面积增大,表面孔隙结构复杂,粘土矿物成分和颗粒物表面形貌特性是影响泥沙界面作用能力的主要因素。水环境的变化加剧了污染物在泥沙颗粒表面的聚集,改变了颗粒物的表面特征,生物膜和腐殖质的附着增强了泥沙颗粒的界面作用能力,化学作用增强。表明水环境变化下,污染物不断在泥沙颗粒表面积聚累积,泥沙颗粒表面孔隙特征不断减弱,但由于生物膜和腐殖质的生长,界面作用能力不断加强,以化学吸附为主。水环境变化下,由于泥沙颗粒表面覆盖的污染物不断积聚累积,界面作用由物理吸附为主逐渐转变为以化学吸附为主。

参考文献:

- [1] 陈静生. 河流水质原理及中国河流水质[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [2] SPARK K M, JOHNSON B B, WELL J D. Characterizing heavy metal adsorption on oxides and ox hydroxides [J]. *European Journal of Soil Science*, 1995, 46 (4): 621 - 631.
- [3] 郭长城, 王国祥, 喻国华. 天然泥沙对富营养化水体中磷的吸附特性研究[J]. *中国给水排水*, 2006, 22 (9): 10 - 13.
- [4] 黄岁梁, 万兆惠. 泥沙浓度和水相初始浓度对吸附重金属影响的研究[J]. *环境科学学报*, 1995, 15 (1): 66 - 75.
- [5] 韩沙沙, 温琰茂. 富营养化水体沉积物中磷的释放及其影响因素[J]. *生态学杂志*, 2004, 23 (2): 98 - 101.
- [6] HOLDREN G C, ARMSTRONG D E. Armstrong. Factors affecting phosphorus release from intact lake sediment cores [J]. *Environment Science Technology*, 1980, 14 (1): 79 - 87.
- [7] 陈志和, 方红卫, 陈明洪. 泥沙颗粒表面铜离子吸附分布的模拟分析[J]. *水科学进展*, 2009, 20 (1): 69 - 73.
- [8] 陈志和. 泥沙吸附重金属铜离子后表面形貌及结构特征研究[D]. 北京: 清华大学, 2008.
- [9] 方红卫, 陈明洪, 陈志和. 环境泥沙的表面特性与模型[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- [10] 赵巍. 水钠锰矿吸附 Pb^{2+} 微观机理的研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2009.
- [11] 近藤精一, 石川达雄, 安部郁夫. 吸附科学[M]. 李国希, 译. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [12] 禹雪中, 吕平毓, 彭期东. 三峡库区泥沙对磷吸附热力学实验及模型研究[J]. *科技导报*, 2008, 26 (18): 26 - 29.
- [13] 周桂林, 蒋毅, 邱发礼. 超高比表面积活性炭用于天然气储存性能的影响[J]. *林产化学与工业*, 2010, 30 (4): 29 - 32.
- [14] QIU YP, CHEN HY, XU C, SHENG G D. Surface characteristics of crop-residue-derived black carbon and lead(II) adsorption [J]. *Water Research*, 2008, 42 (3): 567 - 574.
- [15] SCHAUMANN G E, BRAUN B, DOERTE K, *et al.* Influence of biofilms on the water repellency of urban soil samples [J]. *Hydrological Processes*, 2007, 21 (17): 2276 - 2284.
- [16] 王晓丽, 李鱼, 王一喆, 等. 选择性萃取对沉积物非残渣态、粘土矿物结构及吸附特性的影响[J]. *高等学校化学学报*, 2008, 2 (29): 288 - 293.
- [17] 朱丽珺, 张金池, 灾德欣, 等. 腐殖质对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附特性[J]. *南京林业大学学报: 自然科学版*, 2007, 31 (4): 73 - 76.