

污水排放对泥砂吸附重金属离子的影响

蔡卫君 陈邦林 胡博路 李莉

(华东师范大学化学系, 上海)

提要 本文研究了上海市污水排放对长江口泥砂吸附重金属离子的影响。结果表明, 低 pH 时, 泥砂表面有机物的弱酸基团解离度极小从而抑制了对 Zn(II) 的吸附; 高 pH、高有机物浓度时, 由于液相形成大量 ZnL 络合物而大大抑制了泥砂对 Zn(II) 的吸附, 故有机物的存在在一定程度上减小了底质的重金属污染。

一、引言

关于有机物存在对固体粒子吸附金属离子的影响已有许多文献报道。大致有如下情况: 一种观点认为有机物起了抑制作用, 如 Weaver 和 Birkner (1978)^[2] 的研究表明, 富里酸抑制了高岭石对 Cd(II) 的吸附作用, 一般是用液相的金属离子 (M)-有机物 (L) 络合反应与固体表面 (S) 竞争金属离子来解释抑制作用的; 另一种观点认为有机物的存在促进了吸附, 例如, Huang (1971)^[3] 发现腐殖酸等有机物存在大大促进了 Cd(II) 、 Pb(II) 、 Cu(II) 在固体表面的吸附, 一般是用形成固体表面-有机物-金属离子三元络合物来解释促进作用的, 以形成三元络合物的概念为基础, Benjamin 和 Leckie (1981)^[4] 提出了吸附过程中的 M-L-S 相互作用的概念模型, 讨论了性质分别似金属的或似有机物的两类络合物的形成, Davis (1984)^[5] 考虑了 M-S, M-L 及三元络合物的平概, 计算了有机物存在下的吸附百分数-pH 关系。

吴瑜端等 (1982)^[1] 研究了富里酸对粘土矿物吸附重金属离子的影响。刘国盛、张正斌等 (1983)^[6] 发现低浓度氨基酸的存在使吸附百分数-pH 曲线左移, 即促进粘土矿物对 Cu(II) 的吸附, 高浓度时则抑制了吸附, 并对左移作了

定量解释。王修林^[7] 还发现除了高浓度氨基酸和高 pH 以外, 氨基酸的存在不影响氧化铁对 Cu(II) 的吸附。

本文通过模拟实验, 探讨上海市污水排放对长江口泥砂吸附重金属离子的影响。

长江口水量丰富, 含砂量也甚为丰富 (河口区平均含砂量为 0.5 g/L), 而沿途的各大工业城市, 尤其是处于河口区的上海市向长江排放了大量的工业污水和生活污水。故研究长江口泥砂-重金属离子-有机物三者相互作用方式甚为重要, 这将为长江口地区的环境保护、航道治理提供必要的依据。

二、实验部分

(一) 主要仪器与试剂

双光束原子吸收分光光度计 (贵阳赤天分析仪器厂); pH S-2 型酸度计 (上海分析仪器厂); 大型恒温摇瓶机 (山东大学金工厂); DPM-2 型双管屏幕显示微电泳仪 (本室设计, 上海计量局实验工厂生产); 泥砂由本校河口研究所提供的张家港边滩细泥, 经 H_2O_2 、 HCl 处理, 破坏其中的有机物, 并洗去酸可溶态重金属本底, 用去离子水淋洗至中性, 烘干后取细于 100 目

1) 王修林, 1985。海水中有有机物对 Cu(II) 、 Zn(II) 、 Cd(II) -氧化物液/固界面作用的影响。山东海洋学院硕士学位论文。

者备用,在测定平衡样品 ρ 电位时,观察到粒径一般为零点几到几个 μ 之间;污水取自上海市排污口七号泵站,过滤后取其可溶态备用,测得总有机碳浓度为 200 ppm。

(二) 实验步骤

称取 $0.100 \times g$ 泥样于一系列塑料瓶中,各加不到 100 ml 4.35% 的 NaCl 溶液(模拟河水),及一定量污水和酸碱,振荡约 2 小时后放置过夜,使泥样充分水化并与溶液达 pH 平衡。然后加入一定量的 Zn(II) 贮备液,使总体积为 100 ml,恒温振荡 6 小时后过滤分析平衡液的 Zn(II) 浓度,测定 pH 值,并计算吸附百分数。

作 ρ 电位测定时,则取泥样为 $0.250 \times g$,总体积为 250 ml。

三、结果及讨论

本文实验测定了当 Zn(II) 初始浓度为 1.50 ppm、加入不同量的污水时(总有机碳浓度分别为 0.2、1.0、2.0、4.0、10.0 ppm),长江口泥砂对 Zn(II) 的吸附百分数-pH 曲线,见图 1。

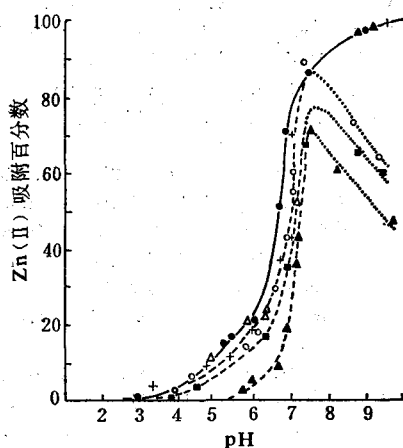


图 1 有机物(污水)存在时泥砂吸附 Zn(II) 的百分数-pH 曲线

总有机碳浓度分别为: ● 为 0; △ 为 0.2 ppm; + 为 1.0 ppm; ○ 为 2.0 ppm; ■ 为 4.0 ppm; ▲ 为 10.0 ppm

Fig. 1 The effect of organics (sewage) on the adsorption percentage-pH curve for the adsorption of Zn(II) by the fine particles of Yangtze estuary. The TOC are ●—0, △—0.2 +—1.0, ○—2.0, ■—4.0, ▲—10.0 ppm respectively

由图 1 可见有机物对吸附的影响有如下特点: 1) 低有机物浓度时,在高 pH 段,有机物浓度为 0.2、1.0 ppm 者与未加有机物者完全重合,在低 pH 处也基本重合,在吸附百分数开始突跃处曲线逐渐右移。即高、低 pH 时低浓污水对吸附没有影响,中等 pH 时抑制了吸附。2) 高有机物浓度,从低 pH 段起就抑制了对重金属离子的吸附,当 pH 值升到较大的吸附百分数时,吸附百分数突然下降,有机物浓度越大,下降就越严重。3) 在吸附百分数突跃段不同量的污水对曲线移动不明显。

Bourg 和 Schindler (1979)^[7] 发现在整个 pH 范围内, EDTA 的存在都抑制了 SiO_2 对 Cu(II) 的吸附,但其 F%-pH 曲线均呈正 S 型, Davis 和 Leckie (1978)^[8] 研究了一系列有机物对水合氧化铁吸附 Cu(II) 的影响,得到 F%-pH 曲线的左移现象,但仍为 S 型曲线。刘国盛 (1983)^[6] 发现了不同浓度的氨基酸、富里酸能使 Cu(II)-粘土矿离子的 F%-pH 曲线“左右摆动”。王修林 (1985) 的研究表明,低浓度氨基酸的存在不影响 Cu(II) 与水合氧化铁的离子交换;高氨基酸浓度、低 pH 时也没有影响;只有在高氨基酸浓度高 pH 时 F% 才下降,成一“峰”形曲线,并认为不形成所谓三元络合物。Elliott 和 Huong (1980)^[9] 研究了氨基酸对 $\gamma-Al_2O_3$ 吸附 Cu(II) 的 F%-pH 曲线的影响,也得到峰形曲线,但在低 pH 时,有机物的存在大大促进了峰形曲线。本文结果与上述最后两项工作有相似之处,即均得到峰形曲线,不同之处是,本文结果在低 pH 段,随有机物浓度增大,对 Zn(II) 的吸附起了抑制作用。

为了搞清有机物存在对固体表面的影响究竟如何,我们还测定了泥砂在加污水前后 ρ 电位-pH 曲线的变化。图 2 表明加入少量溶解有机物(污水)即可彻底改变泥砂的表面电性质,故笔者认为泥砂表面活性点已被有机物占据,于是,泥砂对 Zn(II) 的吸附当以形成三元络合物为途径。如前所述,一般用形成三元络合物来解释促进作用,但从本实验结果来看却不

定如此。因为污水(一般认为其溶解有机物为富里酸)含有大量极弱酸性的基团,在酸性与中性 pH 时,富里酸基团解离度较小,故无论是三元络合物 S-L-Zn, 还是溶液中的 ZnL 络合物形成倾向皆很小。于是自由态 Zn^{++} 较倾向于留在溶液中, ρ 电位测定表明加有机物后颗粒物 ρ 电位在低 pH 段负值变小,说明表面有机物中弱酸基团解离度确实极小。

在较高 pH 条件下,弱酸基团处于解离态较多,络合重金属离子的能力强,在低有机碳浓度时以形成三元络合物而吸附到泥砂表面为主;在高有机碳浓度时,溶液中大量存在的解离态的有机基团与 Zn(II) 形成络合物,有效地阻碍了 Zn(II) 的水解、吸附以及沉淀等进入固体表面的途径; pH 值越高,形成 ML 络合物倾向越大,遂出现 F%-pH 曲线的下降,即成“峰”形。

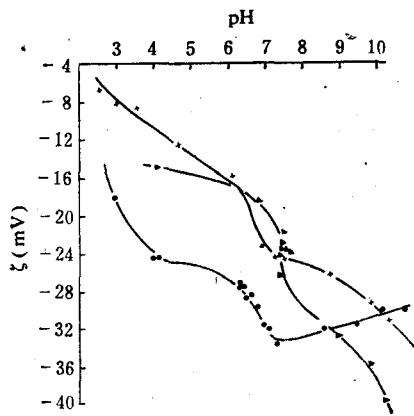


图2 有机物存在时, 泥砂的 ρ 电位-pH 关系
污水总有机碳浓度分别为: ●为 0, Δ 为 0.4ppm
▲为 10.0ppm

Fig. 2 The effect of organics (sewage) on the ρ -potential-pH relationship of the fine particles. The TOC are ●—0, Δ —0.4, and ▲—10.0 ppm respectively

四、小 结

本文研究溶解有机物(污水)存在对泥砂吸附 Zn(II) 的影响,得到如下结论。

1. 低有机物浓度时,在高和低 pH 段均不

影响吸附,在吸附百分数突跃处抑制了吸附。

2. 高有机物浓度时,在低 pH 和中间 pH 段均抑制了吸附,在高 pH 段吸附百分数突然下降,成峰形曲线。

3. 结合 ρ 电位研究结果,认为固体表面活性位确已被有机物占据,并且形成三元络合物,但由于有机物中酸性基团的离度极小,形成三元络合物并不促进吸附。

4. 高 pH、高有机物浓度时,由于液相大量生成 ML 络合物而抑制了吸附,至使吸附百分数下降,形成峰形曲线。

参 考 文 献

- [1] 吴瑜端、陈慈美、陈于望、王隆发, 1982. 长江口海域有害重金属转移机理 II 粘土矿物对重金属吸附作用的热力学和动力学的实验室模拟研究. 海洋学报 4: 303—313.
- [2] Weaver, J. F. and F. B. Birkner, 1978. Sorption of cadmium on silica and kaolin in the presence of organic and inorganic ligand. 12th Meeting-Middle Atlantic Region of American Chemical Society. Hurt Valley Md. 4: 5—7.
- [3] Huang, C. P., 1971. The Chemistry of the aluminum oxide-electrolyte interface. Ph. D. Thesis, Harvard University, Cambridge, MA.
- [4] Benjamin, M. M. and J. O. Leckie, 1981. Conceptual model for metal-ligand-surface interaction during adsorption. Environ. Sci. Technology 15: 1050—1057.
- [5] Davis, J. A., 1984. Complexation of trace metals by adsorbed organic matter. Geochim. Cosmochim 48: 679—691.
- [6] Liu Guosheng (刘国盛), Zhang Zhengbin, Liu Lian-sheng and Zhen Shihuai, 1985. Effect of organics on the interaction between Cu(II) and clays in seawater. Theory of interfacial stepwise ion/coordination particle exchange and its applications. Edited by Zhang Zhengbin and Liu Liangsheng. China Ocean Press, Beijing, pp. 154—173.
- [7] Bourg, A. C. M. and P. W. Schindler, 1979. Effect of ethylenediaminetetraacetic acid on the adsorption of copper (II) at amorphous silica. Inorg. Nucl. Chem. Letter 15: 225—229.
- [8] Davis, J. A. and J. O. Leckie, 1978. Effect of adsorbed complexing ligand on trace metal uptake by hydrous oxides. Environ. Sci. Technology 12: 1309—1315.
- [9] Elliott, H. A. and C. P. Huang, 1980. Adsorption of some copperamino acid complexes at the solid-solution interface. Effect of ligand and surface hydrophobicity. Environ. Sci. Technology 14: 87—93.

THE EFFECT OF SEWAGE DISCHARGE ON THE ADSORPTION OF HEAVY METAL IONS BY THE SMALL PARTICLES OF YANGTSE RIVER ESTUARINE

Cai Weijun, Chen Banglin, Hu Bolu and Li Li

(Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai)

Abstract

The present paper studies the effect of sewage discharge of Shanghai on the adsorption of heavy metal ions by small particles of Yangtse River estuarine. The results showed that the dissolved organics changed the properties of the solid surface of particles. In low pH range, the organics on the solid surface decreased the adsorption. In high pH range and high concentration of organics, the adsorption of Zn(II) by particles was decreased greatly because of the formation of ZnL complex in the liquid phase. So that the sewage discharge may decrease the heavy metal pollution in the sediments in some extent.