



水污染化学的形成和发展

汤 鸿 霄

(中国科学院环境化学研究所)

一、水污染化学的内容范畴

水污染化学主要的研究对象是人类社会的生活及生产活动向水环境排出的污染物,例如耗氧有机物、氮磷营养质、重金属、农药、化学致癌物、放射性物质等等。但是,环境中的许多非污染性物质如一般无机盐类、粘土矿物、腐殖质、铁锰铝水合氧化物等,还有各种物理生物因素如光照、辐射、气象、水文、生态、地质、地理条件等,共同构成了污染物存在的环境背景。它们或者同污染物相互作用,或者给污染物以间接影响,也都是水污染化学必须同时加以考虑的内容。因此,水污染化学的研究对象实际应是污染物及其水体环境背景所共同构成的综合体系。

从化学角度来看,水环境是水和其中各种化学物质所共同构成的综合体系,称为水质系,其组成如图1所示意。水污染化学的主要研究内容是污染物在天然水质系中的迁移和转化。

近十年来,水污染化学有迅速的成长而更加成熟了。这表现在资料数据的积累,概念理论的统一,微观分析的深化,模型模式的建立,现代技术的应用等各个方面。本文仅就笔者工作接触的某些方面来讨论这一学科发展的概况,并对其趋势作一些评述。

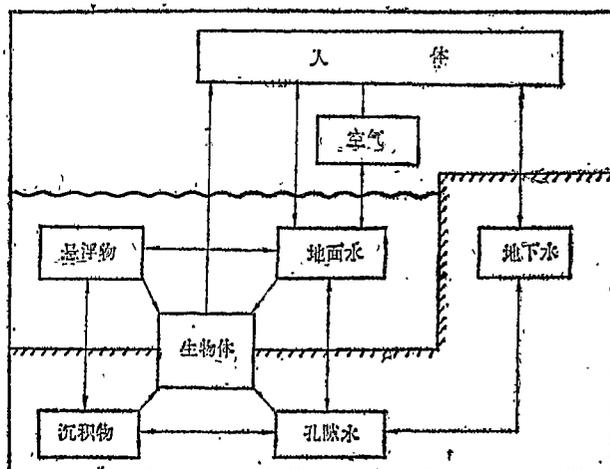


图1 水环境体系

二、环境污染物的形态和分布

水环境中污染物的形态及其分布是水污染化学的中心内容之一,也是目前比较活跃的领域。污染物的存在形态决定着它的物理化学行为和生物效应,因而影响着它的污染特性。污染物的分布不仅指它在环境空间和各相中的浓度分布,而且也指它的各种形态在总量中所占比例分配。

从污染化学的角度考虑,化学形态的含义可以归纳为:(1)价态;(2)化合态;(3)结构态;(4)结合态。上述这几方面不同形态都可能对污染物的污染效应发生重要影响,因而只根据某种污染物的总含量并不能明确判断环境质量。目前在形态分布方面研究的重点是:有机污染物总量中的各种化合态,农药及有毒有机物的降解产物形态和结构,重金属及其他痕量污染物的结合态等。

全面阐明一个水质系中即使是主要污染物的形态和分布,也是一项十分复杂的工作。以重金属为例,在天然水质系中存在的形态就可能有几十种以上,表1所示为粗略的分类内容。各种形态分布在水相、沉积相以及气相中,由一定的反应和过程相联系,物质含量和环境条件的改变都会引起相应的变化,因而天然水质系是一种动态体系。

对如此复杂的形态分布体系进行鉴定或预报,目前水污染化学主要采用三类处理方法,即:(1)直接测定;(2)理论计算;(3)模拟实验。它们各有优缺点,都在不断改进中发展着,而且在实践中大多交叉应用,相互验证和补充,综合取得符合实际环境的结果。

表 1 天然水中重金属形态

分 类	举 例
游离离子	Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+}
无机离子对、络合物	CuCO_3 , CdCl^+ , $\text{Zn}(\text{OH})_2^-$, $\text{Ag}_2\text{S}\cdot\text{H}_2\text{S}^-$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^-$
有机络合物、螯合物	$\text{RS}\cdot\text{Hg}^+$, $\text{RCOO}\cdot\text{Zn}^+$, $\text{NTA}\cdot\text{Cl}$, $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_3\text{Ca}$
高分子有机物结合体	Me-腐植酸, Me-多糖, Me-蛋白质
有机化合物	CH_3Hg^+ , $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{OH}^+$
沉淀物、共沉淀物	$\text{Cr}(\text{OH})_3$, HgS , ZnCO_3 , $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$
水溶胶	$\text{Fe}(\text{OH})_3$, Ag_2S , $\text{Mn}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
无机胶体结合体	铁、锰、铝水合氧化物吸附物、硅酸胶体吸附物
悬浮颗粒结合体	蒙脱石、伊利石、高岭石吸附物、石英吸附物
生物体蓄积物	细菌、水藻、底栖生物、水生植物
固体颗粒组成物	原生矿物碎粒、沉积物老化颗粒
气态化合物	金属汞、二甲基汞

污染物形态分布的直接测定,主要是在环境中采集样品,妥善保持原状或加适当予处理后,送到实验室分析测定。现场调查是水污染化学研究工作的重要方式之一,因而直接测定也得到广泛应用。

逐级化学提取法是应用各种化学试剂把天然样品逐级分离为不同部分,分别加以测定,并以“地球化学相”加以解释。一般常划分为:水可溶态,阳离子交换态,碳酸盐结合态,有机物结合态,铁锰铝水合氧化物结合态,残余物等级别。由于采用不同试剂和不同操作会得到不同结果,所以这类方法自1974年提出以来,到目前陆续提出的程序方案已不下十余种,现在仍未统一起来。表2是Salomons和Förstner最新提出的一例,他们试图建立一种标准操作程序,看来尚需一段研究和实践时间。

逐级化学提取法不只应用于重金属污染物,也可改进应用于其他无机和有机的痕量污染物。此外,不同颗粒度,不同比重的结合态分析方法也在发展中。

表2 逐级化学提取法程序一例

I. 可交换阳离子	1.0M CH ₃ COONH ₄ , pH7, 固液比1:20, 2小时振荡
II. 易还原相(氧化锰,一部分不定形羟基氧化铁)和碳酸盐相	0.1M NH ₂ OH·HCl+0.01M HNO ₃ , pH2, 稀释度1:100, 12小时振荡
III. 中等可还原相(如弱结晶羟基氧化铁)	0.2M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ +0.2M H ₂ C ₂ O ₄ , pH3, 稀释度1:100, 24小时振荡
IV. 有机部分,包括硫化物	30% H ₂ O ₂ +HNO ₃ , pH2, 85°C; 1.0M CH ₃ COONH ₄ 提取, 稀释度1:100, 24小时振荡
V. 残余部分	浓HNO ₃ , 180°C, 1:100

三、热力学平衡计算模式

天然水环境中的水质体系远比一般实验室中遇到的要复杂得多,直接测定固然可以得到接近真实的数据,但对于形态分析也只能作到粗略分类,而且确切解释分析结果仍存在一定困难,时常必须由理论计算加以辅助。若要得到水质系的形态分布全貌,并能对变化趋势作出预报判断,则更需进行复杂的理论计算。

水质系中最初的理论计算只是在某一方面应用有关的平衡方程式进行,同一般的溶液化学平衡计算没有区别,只是同时考虑的平衡关系稍多。后来,根据水环境中的形态和反应特点,发展出一系列形态分布图或优势区域图,也就是水质系的简单模式图。这类图是应用三种最有影响的控制参数pH, p^e , pX来表述三类最常见的化学反应。pH表述酸碱反应即质子交换过程, p^e 表述氧化还原反应即电子交换过程。 p^e 可以代替原来的氧化还原电位E,

$$p^e = -\log \{e^-\} = E / (2.303RT / F)$$

在25°C时, $p^e = E / 0.0591$

pX则表述络合、溶解、沉淀反应即配位体交换过程, X为各种配位体,或表之为 ΣpX_i 。这三种参数都可与浓度或活度的参数pC对应绘图,即pC-pH, pC- p^e , pC-pX等图,各控制参数也可相互对应作图,即 p^e -pH, pX-pH等图。这类模式图都是表示热力学平衡状态下的形态分布,目前已在在水化学中广泛应用,图2为一例。

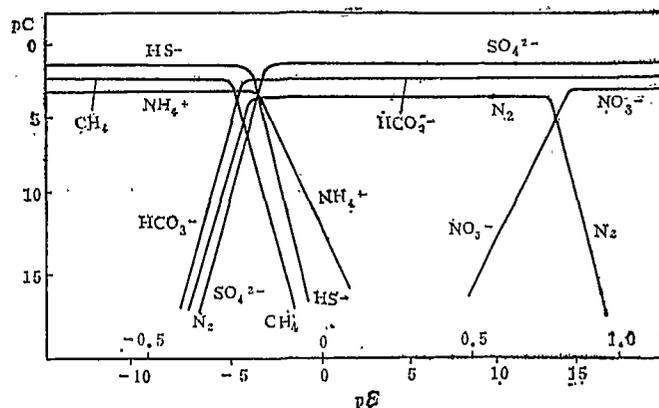


图2 溶解态O, N, S的平衡形态分布图 (pH=7.5, 25°C)

如果要把水质系当作多组分多相体系进行热力学平衡计算,求得其平衡状态下更大范围内的形态分布状况,就会涉及大量的同时达到化学平衡的关系式,需要考虑的联立方程式数以百计,它们的求解就要依赖于电子计算机。近十年来,水质化学模式的计算机应用有很大发展,先后提出了数十种计算机模式程序。

水质化学平衡模式是把水环境看作一个封闭体系,认为其组成不随时间变化,进行热力学平衡计算。计算结果必须满足两个方面的要求:(1)质量平衡,即物料平衡,各种形态的总和应该等于相对应的已知总浓度;(2)化学平衡,该时体系中的形态分布达到最稳定状态,亦即体系的总自由能达到最小值,或者说每种形态的浓度都能同时适合于所有有关的化学平衡式。这既是一个物理化学问题,又是一个数学问题,目前可应用的处理方式有两类,一是最小自由能法,二是平衡常数法。

体系的总自由能是其中各种形态组分的自由能的总和,而每种形态组分的贡献又决定于其标准生成自由能。体系自由能为最小值要满足质量平衡的要求。若体系内有几种独立反应,则体系自由能 G 为最小值时,

$$dG/d\xi_n = 0$$

这相当于对每种反应都有 $dG_n = 0$ 。应用热力学关系式进行变数转换可得:

$$\Delta G_n = \Delta G_n^0 + RT \ln K = 0$$

对体系中各种形态按照其克分子数要符合质量平衡的要求,进行体系总自由能达到最小值的数学运算,就可以得到平衡状态下的形态分布。这种最小自由能法需要有一套精确而相互一致的自由能数据,现有的数据库往往不能满足需求,因而在应用上受到一定限制。

平衡常数法则是对体系中每一独立反应列出质量平衡式,写出平衡常数与相应组分的化学计量关系。这样,体系中所有反应的质量平衡关系式就构成一套非线性方程组,其一般形式为:

$$K_n = \prod_i \{M_i\}^{\nu_i}$$

式中 $\{M_i\}$ 为活度, ν_i 为化学计量系数。按照所有组分之间的数量关系都要符合相应的平衡常数值来求解,可以得到平衡状态下的形态分布结果。由于可供选择的平衡常数值要比标准自由能数据更多,所以平衡常数法成为目前实际应用的主要处理方式。

无论哪种热力学处理方式,都会得到一套非线性方程组,其中所包括的方程式数目往往达到数十至数百个,一般必须应用逐次逼近的数学方法以相应的计算机程序求解。现有的水质化学模式中较多应用牛顿法或最速下降法等,使能更迅速地达到收敛求解。

四、化学动力学和化学动态学

水质化学平衡模式为天然水环境描绘出一幅图象,但并没有充分反映出水质体系的真实状况。这一方面是由于平衡模式本身尚不够完善,仍在发展中,另一方面,更重要的是,环境中水质系的真实状态远不是热力学平衡状态,因此,平衡模式的计算结果往往与水质系的形态分布实测值不尽一致。

真实的环境中存在着大量的化学动力学中间过程。热力学平衡状态下,体系中各种

形态都已达到最稳定分布。真实体系要达到这种状态,各种反应需超越活化能峰,使反应速度变得缓慢,时间延长。另外,环境中有一些反应是不可逆的,并不存在平衡状态。因此,在环境水质系中有大量形态是处于介稳状态,而同时却又参与其他进行迅速的反应。例如,在氧化性水体中,达到平衡时,有机物浓度应是少到可忽略不计的,但实际上,它们的氧化分解进行缓慢,可以长时间存在,并且积极地参与酸碱、络合、吸附等较快速的反应过程。生物和微生物活动、光化学反应以及各种催化反应因素,使水环境的实际状况变得更为复杂,迫切需要化学动力学来解决问题。然而,目前化学动力学方面所能提供的资料,如反应速度常数、活化能、反应过程机理和速度方程式等,比热力学资料更为不足,因而动力学模式的建立有着更多困难。

热力学平衡模式不但把水环境当作是静止的,而且当作是封闭的体系。实际上,大多数天然水体是连续的开放体系,时刻存在着物质流和能量流的输入和输出,它的组成和分布也随之在不停地变化。因此,热力学平衡模式在很大程度上是思维的产物,它只反映实际环境中变化的趋势和预期的可能极限状态,只能在局部地区、短暂时期内的一定条件下加以应用,或者根据它和真实环境的差异,来判断污染物迁移转化的方向和最终归宿。

更接近于真实状态的模式是把连续的开放性水体环境处理为稳态体系。如图3所示,若在水体中组分A的浓度为 $C_A=n_A/V$, n_A 为克分子数目, V 为体积,则浓度的变化为 dn_A 。这种变化可能来自化学反应 $A=B$,也可能来自物质流的流入或流出。对于静止的热力学平衡模式,作为封闭体系与周围环境无交换,即A及B的物质流为0。求解平衡状态所需的数据是反应平衡常数 K_{AB} 和体系中A和B的总浓度 C_{AB} ,

$$C_{AB}=(n_A+n_B)/V=C_A+C_B$$

$$K_{AB}=C_B/C_A$$

如果体系虽是开放体系,但输入和输出的流量相等,体系中虽然有浓度梯度,但浓度场的空间分布并不随时间变化,则体系的状态实际上也相当于静止的,这种静止的开放体系就是稳态体系。在稳态体系中,

$$\sum dn_A(\text{流量})=0, \quad \sum dn_B(\text{流量})=0$$

$$dC_A/dt=dC_B/dt=0$$

在体系中,反应 $A=B$ 的动力学方程式为:



若输入流量为 Q ,其中A和B的浓度分别为 \bar{C}_A 和 \bar{C}_B ,并令 $r=Q/V$,称为液体传质速度常数,则可解出稳态下的 C_A 及 C_B 值,

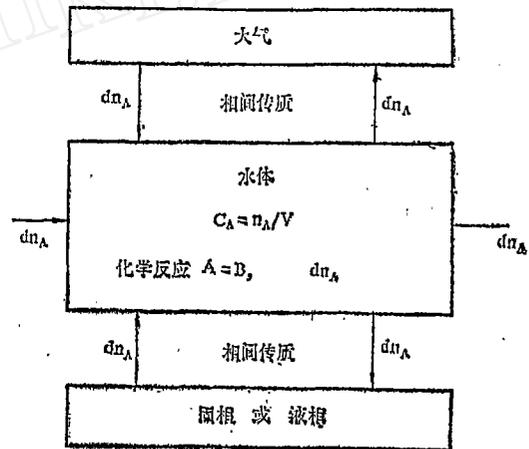


图3 天然水稳态体系

$$C_A = \frac{r\bar{C}_A + k_b(\bar{C}_A + \bar{C}_B)}{k_f + k_b + r}, \quad C_B = \frac{r\bar{C}_B + k_f(\bar{C}_A + \bar{C}_B)}{k_f + k_b + r}$$

$$\frac{C_B}{C_A} = \frac{r\bar{C}_B + k_f(\bar{C}_A + \bar{C}_B)}{r\bar{C}_A + k_b(\bar{C}_A + \bar{C}_B)}$$

由式中可见, 确定稳态体系组成需要的资料有传质速度常数, 各独立变数组分的输入浓度, 每一独立反应的速度常数等。当体系的输入物质流变小, 达到 $r=Q/V=0$ 时, 体系成为封闭的, 而且 $C_B/C_A = k_f/k_b = K_{AB}$, 实际上转化为平衡体系。

稳态模式把热力学平衡与化学动力学和传质过程结合在一起, 可以更近似地模拟更多的环境体系。这类模式在环境水化学中已得到比较广泛的应用, 特别是在状态变化不十分剧烈的水体和人工控制的水处理设施中, 占有重要地位。

近年来, 在环境科学领域中出现了一门新的科目, 称为“化学动态学”或“环境化学动态学”(Environmental Chemodynamics)。这一名称是在 1974 年提出的, 现已得到日益增多的应用, 还出版了专门著作, 但尚不能说已经有了统一的明确定义。一般说来, 它是研究化学物质在空气、水体、土壤、生态等环境体系中进行迁移转化的物理化学过程。这一科目的产生和发展标志着污染化学日益趋向理论化和模式化, 是一种值得重视的动向。

化学动态学与化学动力学不同, 动力学着重在化学反应的速度和微观机理, 而动态学则着重在迁移转化的物理化学过程, 同时涉及到环境介质的流动状态影响。它包括均相内的分子扩散和对流扩散过程, 并集中研究相间迁移的传质过程, 还关联着痕量化学物吸附于颗粒物以后的综合迁移过程。同时, 它也是以平衡状态为依据来确定迁移转化的方向和推动力, 应用稳态和非稳态的各种模式来简化环境体系, 在热力学的基础上实行更复杂的综合, 更广泛地概括污染物在环境体系中的动态规律。

例如, 水体中的农药、有机毒物或汞等重金属污染物, 通过水面向空气中迁移的平衡条件归结为拉乌尔定律或亨利定律, 吸附于悬浮物和沉积物而向固相迁移的平衡条件归结为不同类型的吸附等温式。底部沉积物中还有已吸附的污染物向间隙水中释放而重又进入水体的过程。污染物在水体层流状态下的分子扩散迁移以菲克定律表述, 在湍流状态下的对流扩散迁移以湍流扩散定律表述, 而在各界面处的相间转移则以传质方程式来表述。与此同时, 水体中还有悬浮物吸附污染物后向底层沉降和流动中的絮凝过程。当然, 有机物的氧化降解, 某些重金属的有机化和生物蓄积, 也在一定程度上进行。对这样的环境体系, 以化学反应、扩散和传质过程等综合起来构成数学模式, 确定有关的平衡常数, 动力学常数, 传质速度常数后, 经数学运算求得污染物分布的数值解, 这就是化学动态学的基本方法。

一个略为复杂的环境化学动态学模式的求解, 都会涉及大量的实验和计算工作, 系统工程和计算机模拟正是解决其数学处理的通用方法。因此, 环境化学动态学是由化学热力学、化学动力学、扩散传质理论、系统工程数学模式、电子计算机程序等各部分的综合运用而构成的。目前, 水污染化学的许多方面研究工作虽然并没有加以化学动态学的名称, 但实际上都属于这一类型, 可以预见到会到在统一的体系中汇合起来。

五、环境胶体水化学

在水环境中,除水体与大气和底部沉积物的宏观界面外,水体作为一种分散系,其中分散微粒的微观界面对水质具有更重要的影响。历年研究表明,水中微量污染物大部分都结合在各种胶体微粒上,随之迁移,并发生各种化学反应和降解过程。因此,水体中界面和胶体化学的研究在水污染化学中的地位日益重要,这已是人所共知的事实。

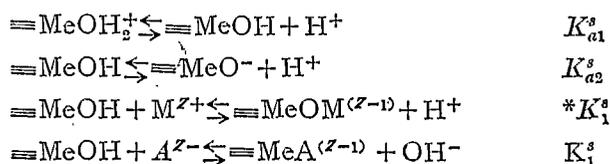
天然水环境中作为微量污染物载体的胶体物质主要有三类,即:以粘土矿物为代表的矿物微粒,铁、锰、铝等金属水合氧化物,以腐植质为代表的有机高分子物质等。它们都对微量污染物有较强烈的吸附络合作用,同时彼此相互作用,结合为悬浮物或沉积物,构成水环境中重要的组成部分。

对这几类胶体物质各自的吸附络合作用已经进行了相当多的研究工作,近年来的研究重点已转向它们的相互作用和联合吸附作用。这涉及到它们结合成为水体悬浮物的结构模型和在吸附中的各自贡献。

近十余年来,在环境水化学和胶体化学领域中,有许多研究者在探求吸附过程的理论模式和定量计算方法,取得了一定进展。对于氧化物类型的吸附剂如粘土矿物、二氧化硅、金属水合氧化物等,提出过若干种不同模式,例如离子交换、水解吸附、表面络合等等。目前,表面络合的吸附模式得到日益广泛的承认,并达到定量计算,开始推广到有机物吸附剂。

表面络合模式有几种不同的模型,例如,Stumm、Schindler提出的固定容量模型,Stumm、Huang、Jenkins提出的扩散层模型,Healy等提出,由Davis、James、Leckie应用的三层模型等。它们的区别在于对表面双电层的结构和静电方程式有不同解释,但都是把吸附当作固液两相间的络合反应,应用溶液化学中的质量作用和物料平衡方程式来描述表面络合物的生成。应用这些方程式为表面吸附达到饱和状态建立吸附等温式进行定量计算。

根据这一模式,各种阳离子、阴离子在氧化物表面上的专属吸附都可解释为配位反应,并有相应的络合常数。



由双电层理论得到方程式,

$$K_a^s = K_a^s(\text{intr.}) \exp(F\psi/RT)$$

式中, $K_a^s(\text{intr.})$ 称为固有酸度常数,是在表面假定无电荷时的酸度常数, ψ 为表面和溶液间的电位差值。利用酸碱滴定实验可以求得固有酸度常数和静电分布项 $\exp(F\psi/RT)$, 从而可得到不同情况下的表面络合常数,对吸附过程进行定量计算。目前,已有一批 $K_a^s(\text{intr.})$ 值求定出来,并提出可供应用的计算机程序MINEQL,这种理论和方法仍在发展中。由此可见,在水污染化学中,各种物理化学过程即使复杂如界面反应也是在走向模式化。

天然水体中的絮凝沉降是另一类重要的胶体化学动态学过程,这方面的研究从1970年后才逐步开展,不过水处理工艺方面的凝聚和絮凝研究是由来已久的,它们在原理上有许多是共同的。

凝聚主要研究胶体颗粒的稳定性和相互作用机理,从能量方面探索相互结合的规律。天然水中粘土矿物、金属水合氧化物、腐植质等的相互结合主要以异体凝聚理论为基础。絮凝主要研究颗粒相互碰撞并结合的动力学和动态学过程,目前也已建立了系统的理论和模式。

天然水体中微粒相互碰撞可由三种作用机理促成。第一种是由于布朗运动,称为异向絮凝,它的进行速度为:

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{4KT}{3\eta} \alpha N^2$$

式中, $-dN/dt$ 为颗粒数目 N 随时间 t 而变化减少的速度, K 为波茨曼常数, T 为绝对温度, η 为水的粘度, α 为碰撞效率系数,由微粒荷电状况及稳定性决定。第二种是由于水流的速度梯度,使微粒具有不同迁移速度而碰撞,称为同向絮凝,其速度为:

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{16}{3} G r^3 \alpha N^2 = \frac{4}{\pi} G \phi \alpha N$$

式中, G 为速度梯度, r 为微粒半径, ϕ 为体积浓度。第三种则是由于颗粒的大小、密度、形状不同而有不同沉降速度,从而促成碰撞,可称为沉降絮凝,其速度为:

$$-\frac{dN}{dt} = \pi B (r_1 + r_2)^2 |U_1 - U_2| \alpha N_1 N_2$$

式中, B 为与粒径有关的碰撞效率系数, U 为沉降速度。

在不同的水流状况、水层深度、水质组成、颗粒粒度分布等条件下,三种絮凝在微粒聚集中所起的作用也有不同。根据研究,天然水体中的微粒,绝大部分都最终成为絮凝体,经沉降而进入底部沉积层。水体中的微量污染物如重金属、农药、营养质氮磷、有机毒物等则吸附于其上,它们的形态和分布在很大程度上受微粒迁移运动的控制。另一方面,污染物对微粒的凝聚、絮凝、沉降过程也会产生实际的影响。

悬浮物或称悬浮沉积物在水体中的迁移运动,作为一个水力学过程进行研究由来已久,作为一个物理化学过程进行研究不过是近十余年的事,而作为一个污染化学过程进行研究则只是近几年才开始。不过,它的进展尚较迅速,目前已经提出了几种不同的模式,进行计算和验证。由于这一问题的复杂性,它的发展趋势必然也是充分运用环境化学动态学基础,以数学模式和计算机模拟的方法来解决实际问题。

六、小 结

1. 水污染化学研究污染物在水环境中的迁移(来源、扩散、分布、循环)和转化(形态、反应、过程、归宿)。

2. 水污染化学当前的发展趋势在深入分析方面可归纳为:微量(Trace),微观(Speciation),微粒(Particulate);在综合推断方面可归纳为:模型(Mechanism),模式(Model),模拟(Simulation)。简称三微(3C)和三模(3M)。

3. 环境化学动态学综合运用化学热力学, 化学动力学, 扩散传质理论, 数学模式, 系统工程和计算机模拟, 适合处理多组分、多相态、多变化的环境水质系, 是水污染化学发展的一个重要方面。

(1981年12月15日收到)

参 考 文 献

- [1] Stumm, W., Morgan, J. J., Aquatic Chemistry, 2nd ed., John Wiley and Sons, 1981.
- [2] Lerman, A., Geochemical Processes, Water and Sediment Environments, John Wiley and Sons, 1979.
- [3] Thibodeaux, L. J., Chemodynamics, John Wiley and Sons, 1979.
- [4] International Conference, Heavy Metals in the Environment, Amsterdam, (1981, 9).
- [5] Hutzinger, O. (ed), The Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 1,2,3, Springer-Verlag, 1980.
- [6] Krenkel, P. A., Novotny, V., Water Quality Management, Academic Press., 1980.
- [7] Kavanaugh, M. C., Leckie, J. O., Particulates in Water, Amer. Chem. Soc., 1980.
- [8] Jenne, E. A., (ed), Chemical Modeling in Aqueous Systems, Amer. Chem. Soc., 1978.
- [9] Baker, R. A., (ed), Contaminants and Sediments, Vol. 1;2; Ann. Arbor Sci., 1980.
- [10] 汤鸿霄, 用水废水化学基础, 中国建筑工业出版社, 1979.

www.cnki.net