

天然水体中铝浓度的预测方法探讨

李金惠 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, 北京 100085)

摘要 本文概括了天然水体中铝的形态分类和地球化学行为. 综述了天然水体中 Al^{3+} 和有机铝的浓度的预测方法. 提出了由矿物的溶度积、无机铝和有机铝经验关系式、有机铝模型辅以配体的浓度和热力学常数预测天然水体中各形态铝的浓度的方法.

关键词 铝, 有机铝, 形态, 预测, 酸雨水化学.

铝是天然水体中广泛存在的元素, 其酸碱缓冲作用及形态特征的研究在酸雨水化学研究中占有重要地位. 在中性或弱碱性天然水体中, 铝对总碱度的贡献相对较小. 但在水体酸化的过程中、随着 pH 值的降低, 有机和无机配体的浓度的增加, 含铝矿物如水铝石 ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) 的溶解度和风化速率就会增加. A dir n-dack 地区^[1]高山湖泊的研究结果表明, 土壤中的铝从流域迁移到酸化湖泊的量比中性水体的量要大 10– 50 倍. 因此, 在天然水体酸化容量研究中, 铝的浓度的评估是十分重要的研究内容.

1 铝的形态分类及其地球化学行为

进行铝的浓度预测首先应了解天然水体中铝的形态分类及其地球化学行为. 天然水体中铝的浓度有多种表示方法^[2]. 总铝是用酸消解后的水样中的铝. 总单体铝是通过 0. 45 μm 微孔滤膜后的水样中的铝, 有人建议采用 0. 1 μm 微孔滤膜, 因为有相当数量的胶态铝可以通过 0. 45 μm 微孔滤膜^[3]. 有机单体铝是通过阳离子交换柱后的水样中的铝, 主要指铝与溶解有机物形成的络合物. 无机单体铝是指 Al^{3+} 和铝的 OH $^-$ 、F $^-$ 和

SO $_4^{2-}$ 等无机络合物.

天然水体中铝的浓度及其形态分布与水体的水质状况、水文条件和流域内土壤的物理化学特征密切相关. 水体 pH 值能够直接和间接地影响矿物的溶解平衡 (部分含铝矿物的溶度积如表 1 所示). 在低 pH 值的条件下, 天然水体中总铝显著地增加, 然而无机单体铝和有机单体铝的变化大小却是不同的, 无机单体铝的增加更为显著^[4]. 对酸性流动水体的研究表明^[5], 酸度较高的河水中的 Al^{3+} 浓度常常处于不饱和状态, 但在流动过程中, 由于支流的汇入和水体 pH 值的提高, Al^{3+} 与 SO $_4^{2-}$ 的络合物的浓度逐渐降低, 使水体中的 Al^{3+} 出现超饱和现象而水解. 在 pH 值为 4. 5– 5. 0 的变化范围内, 酸性水体存在一个过渡区, 这个范围与 Al^{3+} 的第一水解常数 (大约 5. 0) 相一致. 在这个范围以下, 水体 pH 值相对于含铝矿物溶度积出现 Al^{3+} 的不饱和现象. 控制水体 Al^{3+} 浓度的不仅是矿物溶解平衡, 还有更为复杂的迁移机理. 其迁移的一般过程是通过含铝矿物的风化, 铝慢慢地转变成不安定态铝并在土壤中积累, 随着雨水的冲刷, 土壤中可交换态铝逐渐转移到水体中^[6].

表1 部分含铝矿物的溶度积

含铝矿物	溶解平衡式	l gK	文献
天然水铝矿	$Al(OH)_3 = Al^{3+} + 3OH^-$	- 33. 230	[7]
微晶水铝矿	$Al(OH)_3 = Al^{3+} + 3OH^-$	- 32. 650	[7]
高岭石	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 7H_2O = 2Al(OH)_4^- + 2H_4SiO_4 + 2H^+$	- 36. 910	[7]
多水高岭土	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 7H_2O = 2Al(OH)_4^- + 2H_4SiO_4 + 2H^+$	- 32. 820	[7]
无定型完美硅酸铝	$[Al(OH)_3]_{1-x}[SiO_2]_x + (3- 3x)H^+ = (1- x)Al^{3+} + xH_4SiO_4 + (3- 5x)H_2O$	- 5. 7+ 1. 68pH	[2]
可逆不完美硅酸铝	$[Al(OH)_3]_{1-x}[SiO_2]_x + (3- 3x)H^+ = (1- x)Al^{3+} + xH_4SiO_4 + (3- 5x)H_2O$	- 5. 89+ 1. 59pH	[2]

1) $x = 1. 24 - 0. 135pH$

2 水体中游离 Al^{3+} 浓度的预测

Al^{3+} 浓度, 再根据水体中无机和有机配体的浓度和有

关热力学常数计算铝的形态分布和铝的总浓度。

2.1 根据矿物溶度积进行预测

天然水体中 Al^{3+} 活度(以 $[Al^{3+}]$ 表示,下同)主要受固相 $Al(OH)_3$ 的控制,水铝矿($Al(OH)_3$)是常用来假设控制水体中 Al^{3+} 和单核羟基络合形态的一种矿物。在 Birkenes 地区河水的研究^[14]中,曾假设水体与合成水铝石处于平衡,并采用 $K_{sp} = 8.1$, 计算水体($pH = 4.48$)的 Al_s (即 $Al^{3+} + Al(OH)^{2+} + Al(OH)_2^+$)。以总溶解铝与 Al_s 的差值作为铝与其它无机和有机配体络合的浓度。结果表明:在所有的无机配体中 F^- 是最重要的,总 F^- 浓度达到 $5\mu mol$ 时,在 $pH < 5$ 范围内,大部分 F^- 将与 Al^{3+} 络合。有的学者采用平均溶度积 $lgK_0 = 8.77$ 进行预测^[8],这相当于表1中天然水铝矿的溶度积($lgK = 33.23$),那么对于天然水铝矿,水体中的 $[Al^{3+}]$ 通过(1)式与 pH 值相关:

$$lg[Al^{3+}] = 8.77 - 3pH \tag{1}$$

然而对某些水体的研究发现:虽然其水体 pH 值低于4.5并且有机配体可使含铝矿物的溶解度增加,但其预测浓度比实际值要高。这说明溶度积预测方法的不足之处。因此就需要考虑水体中各配体的浓度及含铝矿物的溶解不饱和性。(1)式适用于低流量期间河水中游离 Al^{3+} 的浓度的预测。

2.2 根据胡敏物质-铝模型进行预测

对以胡敏酸吸附-解吸反应占优势的水体,在 pH 值= 3.0- 5.0时,其 $[Al^{3+}]$ 的溶解度表达式如(2)所示^[8]。这个经验回归方程提供了一个预测通过酸性有机土壤层的水中 $[Al^{3+}]$ 的简单手段。

$$pAl^{3+} = b(pH) + c \tag{2}$$

这里,斜率 $b = 1.05 \times (\text{土壤中有机关结合态铝的比率}) + 0.345$; 截距 $c = - 5.47 \times (\text{土壤中有机关结合态铝的比率}) + 3.879$

该模型的应用上限是 $pH = 5.2$ 左右,因为在 $pH = 5.2$ 以上,随着 pH 值的升高,水体中的铝由于均相成核作用而形成无定型 $Al(OH)_3$ 沉淀。

2.3 根据质量作用表达式进行预测

对 Langmuir 吸附等温式进行修正,给出反应^[8]:



经验交换函数为:

$$K_{ex} = ([Al^{3+}] / [H^+]^3) (H_3X / AIX)^n$$

这里, $[]$ 表示活度; n 为常数, AIX 为铝在有机吸附剂 X 上的摩尔分数; H_3X 为 H^+ 在有机吸附剂 X 上的摩尔分数。这个线性表达式的对数形式为:

$$lg \frac{[Al^{3+}]}{[H^+]^3} = lgK_{ex} + nl \lg \frac{AIX}{H_3X} \tag{4}$$

2.4 根据天然水体中 Al^{3+} 与 pH 值和 TOC 之间的经验关系预测

在天然水体中 Al^{3+} 与 pH 值和 TOC (总有机碳)之间存在显著的相关关系。水体中的 Al^{3+} 与溶解有机物可以生成有机络合物,使得矿物溶解平衡向溶解方向进行,增大了水体中铝的总浓度。水体氢离子直接参与矿物溶解平衡,水体 pH 降低,反应向利于矿物溶解的方向进行。根据它们之间的经验关系可以进行相关水域游离 Al^{3+} 浓度的预测。在 Adirondack 地区水体中,有的学者提出经验关系式(5)^[9]。

$$pAl^{3+} = 3pH + 0.10 TOC - 9.05 \tag{5}$$

该经验公式适用于流经有机土壤层, TOC 含量较高,无机铝较低的水体。

2.5 酸雨事件时河流中铝的浓度预测

铝从土壤进入河流,其中一部分积累在河床上,河床上铝的释放决定了酸雨事件初始阶段河水中铝的浓度。这实际是假设在酸雨事件初始阶段,酸性降水仅流过表层土壤层进入河道,并含有非常低浓度的铝。这样就会在河床上发生 $H^+ - Al^{3+}$ 离子交换。据估计河床中铝的释放速率 $R = 0.1 - 3.2 \mu mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ ^[9]。若将富含叶苔的河床暴露于初始 pH 为 3.5 的水中,河水中单体铝浓度可达 $60 \mu mol$ 。这表明由河床释放而使河水出现不可忽视的单体铝的浓度是可能的。

3 天然水体中有机铝的预测

天然水体中有机配体的当量浓度及其与铝络合的络合常数实际上不能直接测定。欲得到总铝的浓度及其形态分布还需预测水体中的有机铝的浓度。

3.1 根据经验关系式进行预测

水体中溶解有机物十分复杂,难于准确地确定其当量浓度及酸离解常数,但天然水体中有机铝与 TOC 之间存在显著相关关系。在 Adirondack 地区水体中,有经验关系式^[10](Al_{org} 以 Al 计, TOC 以 C 计):

$$Al_{org}(mg/L) = - 0.084 + 0.046(mg/L) \tag{6}$$

根据 Adirondack 的水化学数据^[11],水体中的有机单体铝与总单体铝之间具有如下经验关系:

$$Al_{rg} = Al_m \frac{0.043DOC}{13.85 + [H^+] + 0.043DOC} \tag{7}$$

这里, Al_{rg} 是有机铝浓度($\mu mol/L$); Al_m 是总单体铝的浓度($\mu mol/L$); $[H^+]$ 是氢离子的浓度($\mu mol/L$); DOC 是溶解有机碳的浓度($\mu mol/L$)。

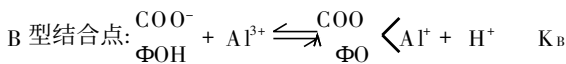
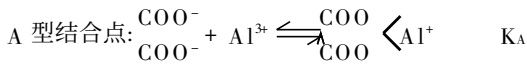
3.2 根据天然水体中的有机铝络合模型进行预测
模型 I^[12] 是一个经验模型,它的表达式为:

$$lg_{10} v_{Al} = lg_{10} \alpha + \beta lg_{10} [Al^{3+}] + \gamma lg_{10} [H^+] \tag{8}$$

这里, v_{Al} 为每克胡敏物质结合铝的摩尔数; α 、 β 、 γ 为多元回归参数. 对苏格兰 Pemmihim 水库提取的胡敏物质的实验数据进行线性回归的结果表明:

$\alpha = 1.32 \times 10^{-4} \text{ m l/g HS}^{-1}$ $\beta = 0.178$ $\gamma = -1.054$
 回归系数是 0.93, 根均方残差 (RMSE) 为 $1.44 \times 10^{-4} \text{ m l/g HS}^{-1}$. 利用上述对数表达式可以进行有机铝的浓度的计算, 该经验公式适合于 pH 在 3—5 之间的天然水体.

模型 II^[12] 将胡敏物质看作在 pH < 7 时离子化的羧基官能团和能同铝进行离子交换的酚基官能团的均相电解质. 在求得胡敏物质的电荷当量后, 考虑如下反应:



假设有 1/2 的羧基官能团组成 A 型结合点, 另外 1/2 与酚基官能团共同组成 B 型结合点. θ_A 和 θ_B 分别是被铝占有的类型 A 和类型 B 的份数, 可以由 $[\text{Al}^{3+}]$ 和一些经验参数值得求. 这样就可以由 (9) 式求得天然水体中有机铝的浓度.

$$\text{Al}_{\text{org}} (\text{m l/g HS}) = \frac{n\theta_A}{4} + \frac{n\theta_B}{2} \quad (9)$$

这里, n 为每克胡敏物质的羧基官能团的摩尔数. 根据胡敏物质的酸碱滴定数据进行分析得到: $n = 3.5 \times 10^{-3} \text{ eq/g HS}$.

模型 III^[13] 假设胡敏物质具有 2 种类型 (I 和 II) 的官能团: $\text{p}K < 7.0$ 的羧基官能团; $\text{p}K > 7$ 的酚基和弱羧基官能团. 这是一个 8 参数模型, 包括 n 、 A_c (总酸度)、 P (确定静电作用因子的参数)、 Q (确定静电作用因子的另一个参数)、 K_I (I 类型官能团的酸了解常数)、 K_{II} (II 类型官能团的酸了解常数)、 K_{Al} (胡敏物质与铝结合的平衡常数) 和 K_H (有机铝的水解常数) 等. 可利用经验参数值计算水体中有机铝的浓度. 该模型的适用

范围是 $\text{pH} = 3 \sim 6$.

4 结论

天然水体中 Al^{3+} 的浓度与水体 pH 值、TOC 及其它无机配体有显著相关关系. 在实测数据不足情况下, 对基流河水可以用矿物的溶度积预测水体中 Al^{3+} 的浓度; 对通过酸性土壤层的水体, 可以根据土壤的物理化学特征用经验公式进行预测. 天然水体中有机铝的预测是通过有机铝与 DOC 之间经验关系式或有机铝模型来进行的. 根据 Al^{3+} 和有机铝的预测结果及水体中有机和无机配体的浓度就可以确定水体中总单体铝的浓度和铝的形态分布. 水体中的总单体铝的浓度还可以根据 (7) 式, 由 DOC 和 pH 值得求. 水体中有机铝与总单体铝的比值, 进而计算得到无机铝与总单体铝的比值, 最终通过预测得到的无机单体铝的浓度得到总单体铝的浓度. 有关铝的浓度预测及其形态分布计算为天然水体酸化容量的区域划分奠定了基础.

参 考 文 献

- 1 Crnan C S, Schfield C S. Science, 1979, **204**(20): 304
- 2 Jhns n N M et al. Ge chimica et C sm chimica Acta, 1981, **45**: 1421
- 3 栾兆坤. 环境化学, 1987, **6**(1): 46
- 4 Driscoll C T et al. Nat re, 1980, **284**(13): 161
- 5 Nordstrom D K, Ball J W. Science, 1986, **232**: 54
- 6 Harper R P, Shemaker C A. Science, 1985, **229**(2): 463
- 7 Burns D A. Water Resour Research, 1989, **25**(7): 1653
- 8 Crnan C S et al. Nat re, 1986, **324**(13): 140
- 9 Tipping E, Masnar B J. The Surface Water Acidification Programme, 1992: 255
- 10 Driscoll C T et al. Bricker O P. Geological Aspects of Acid Deposition. Bostn: Butterworth Publishers, 1983: 55
- 11 Driscoll C T et al. Water Air, and Soil Pollution, 1989, **43**: 21
- 12 Backes C A, Tipping E. Water Research, 1987, **21**(2): 211
- 13 Tipping E et al. Water Research, 1988, **22**(5): 597
- 14 Christensen N et al. Water Resource Research, 1982, **18**(4): 977

(上接第 79 页)

- 40 Haessler R et al. In Ozonine in Water and Wastewater Treatment (Vol. 2). Proceedings of the 11th Ozonine World Congress (Aug./Sept. 1993). San Francisco, CA: 1993: S-20-58-S-20-71
- 41 Wiktorwske S et al. Chem. Prt. Environ., 1991, **42**(2): 609
- 42 Bilyk L J et al. Water Sewage Works, 1977, **124**(1): 90
- 43 Reynolds G et al. Ozonine Sci. Eng., 1989, **11**(4): 339
- 44 Adams C D et al. In Ozonine in Water and Wastewater Treatment (Vol. 1). Proceedings of the 11th Ozonine World Congress (Aug./Sept. 1993). San Francisco, CA: 1993: S-3-60-S-3-75
- 45 Child J P et al. Ozonine Sci. Eng., 1987, **9**(2):

153

- 46 Sanders F M et al. Water Res., 1983, **17**(10): 40
- 47 Hang C R et al. Am. Dyestuff Rep., 1994, **83**(10): 15
- 48 Lin S H et al. Water Res., 1993, **27**(12): 1743
- 49 Lin S H et al. J. Environ. Eng., 1994, **120**(2): 437
- 50 Hang C R et al. A thesis submitted to the graduate faculty of Auburn University, Auburn: 1994, June 8
- 51 Steiner N et al. Book of Paper-International Conference Exhibition. 1992: 352
- 52 Legrim O et al. Chem. Rev., 1993, **93**(2): 671

Xingh i, Chen Jingsheng (Urban & Environment Science Department, Peking University, Beijing 100871): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(3), 1997, pp. 73_77

The remediation methods of silicic acid heavy metal contaminated were introduced and evaluated based on the international literature in the 1990's, which include solidification/stabilization, electrodynamics, thermal desorption, extraction and bioremediation etc..

Key words: silicic acid contamination, remediation methods, heavy metal.

The Typical Reactions and Applications of Strengthened Ozonation for Treating Organic Polluted Wastewater. Q. Ji h i (Research Center for Ecological-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(3), 1997, pp. 77_79

Ozone and strengthened ozonation technology have been studied and applied in wastewater treatment widely and successfully. Based on the summary on the current strengthened ozonation methods, this paper discusses the typical reactions and applications of strengthened ozonation to degrade organic contaminants in wastewater. It has been proved that the coupling of ozonation and other chemical physical processes can effectively improve the ability and efficiency of ozonation for wastewater treatment, and the consumption of O_3 will also be reduced. The process of strengthened ozonation demonstrates a very obvious advantage and good future in treating the wastewater containing concentrated organic contaminants.

Key words: strengthened ozonation, organic wastewater treatment, reactions, applications.

Estimation of Aluminum Concentration in Natural Water. Li Jinh i, Tang H ngxia (State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Ecological-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(3), 1997, pp. 80_82

The geochemistry behaviors of aluminum in natural water are introduced. The approaches for predicting concentration of the Al^{3+} and

organic aluminum in natural water are summarized. According to the solubility product of minerals, experience formulas, and organic aluminum models with pH value, thermodynamic constants, and concentration of ligands, the estimation approaches of all species of aluminum in natural water are put forward.

Key words: aluminum, organic aluminum, species, prediction, aquatic chemistry of acid rain.

Advances in Biological Treatment Processes of Antibiotic Production Wastewater. Yang J n, L Zhengy et al. (Dept. of Environmental Eng., Tsinghua University, Beijing 100084): *Chin. J. Environ. sci.*, **18**(3), 1997, pp. 83_85

The characteristics of ten kinds of antibiotic production wastewater and the aerobic and anaerobic processes for treating these effluents were reviewed. A combined process of the pretreatment-anaerobic-aerobic treatment with reliability and economic efficiency were then suggested, and the function and available technology used in each process were analyzed. Finally, the focal points of the research such as hybrid reactors with high efficiency and low cost, biodesorption-denitrification process and anaerobic toxicity assay were proposed.

Key words: antibiotic production wastewater, biological treatment, pretreatment, anaerobic process, aerobic process.

Carbon Cycle in Natural Ecosystem in Russia. Zhang Ch anqing (College of Resource and Environment, China Agricultural University, Beijing 100094): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(3), 1997, pp. 86_87

Carbon cycle in natural ecosystem in Russia was summarized. Forest, tundra, peat-bog and silicic organic matter are main carbon sinks. Green plant is a main CO_2 absorber, silicic acid is a fundamental CO_2 source in natural ecosystem of Russia. Russian natural ecosystem is the biggest CO_2 absorber & source on the Earth.

Key words: Russia, natural ecosystem, carbon cycle.