

Al_3 去除水中腐殖酸的混凝作用机理^{*}

刘 红¹ 王东升¹ 吕春华¹ 鲁毅强² 汤鸿霄¹

(1 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室 北京, 100085; 2 北京科技大学化学系, 北京, 100083)

摘 要 研究对比了 Al_3 , 不同碱化度的聚合氯化铝 (PAC) 及工业聚合氯化铝等去除水中腐殖酸的絮凝特征, 从 Zeta 电位、RT (余浊)、 UV_{254} 等角度分别考察了 pH 值和投药量的影响, 对不同形态组成絮凝剂的混凝效能有了进一步明确的认识, 并且对 Al_3 的絮凝机理进行了有益的探索. 结果表明, Al_3 是混凝过程中的优势形态, 决定着混凝剂的电中和能力.

关键词 混凝, Al_3 , 腐殖酸, 聚合氯化铝.

聚合氯化铝 (PAC) 作为主流无机高分子絮凝剂的品种之一, 由于其优质高效的特点而广泛应用于水处理过程中. 近几十年来, 有关铝盐的凝聚絮凝作用机理已有相当多的研究, 人们对 PAC 的认识也日益深入, 并提出相应的混凝机理^[1-4]. 在 PAC 溶液中存在各种羟铝水解络合离子形态, 相对含量与 PAC 的 B 值 (羟铝比)、铝总量和溶液的 pH 值有关^[2-5], 各种羟铝离子在凝聚絮凝中的作用各不相同, 其中优势形态被认为是 Al_1 或 Al_3 部分. 然而, 大量的研究均基于对部分碱中和 $Al(III)$ 溶液的物理化学行为的探究. 其最终效能不可避免地多种水解形态混合相互作用的结果, 而 Al_3 仅为其中的重要组分之一^[3-4]. 对于各种羟基多核络合物的生成机制、结构形态、物化特性及其应用过程中的作用机理仍然缺乏明确的认识, 且存在着多种不同乃至相反的观点. 并且, 现行聚合铝产品质量参差不齐, Al_3 或 Al_1 的含量仍然很低, 生产工艺过程缺乏明确的科学理论基础. 因此, 对单一高纯 Al_3 形态的物化性能进行深入研究, 从实验角度证实无机高分子絮凝剂的混凝反应机制, 已成为当前 $Al(III)$ 水化学与环境科学领域的前沿热点所在.

本文在含有天然有机物腐殖酸的模拟水质体系中, 对实验室预制不同 B 值的 PAC 纯 Al_3 和工业 PAC 的絮凝性能进行对比实验, 以此进一步阐明无机高分子絮凝剂的混凝作用机理.

1 实验部分

1.1 PAC 及 Al_3 的制备

工业 PAC 的配制是用去离子水稀释至 100ml 配成 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液.

采用常温滴碱法制备预定碱化度 (以 $B = \text{OH}/\text{Al}$ 表示) PAC^[3]. 称取一定量的 $AlCl_3\cdot 6H_2O$ 储备液 (约 $2.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 置于烧杯中, 加入适量去离子水进行稀释, 在磁力搅拌器的快速搅拌下, 以 $0.5\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度缓慢滴加一定体积的 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液, 滴定完成后定容得到浓度为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的各种 PAC, 并转入塑料瓶置于冰箱中冷藏保存. Al_3 的制备参考文献 [4]. 熟化一周后用 Ferron 法进行形态表征. 表 1 是用 Ferron 络合比色法进行的形态分析结果.

表 1 不同混凝剂的形态分布特征

Table 1 Characterization of speciation distribution of various coagulants

B	PAC1	Al_1 %	Al_2 %	Al_3 %	B	PAC1	Al_1 %	Al_2 %	Al_3 %
0	PAC ₀	91.30	9.70	0	2.46	Al_3	2.72	97.02	0.26
2.5	PAC _{2.5}	8.73	74.87	16.4	1.62	工业 PAC1	38.50	34.44	27.06

“全国第七届水处理化学大会暨学术研讨会”论文 (2004年 9月 15日).

*国家自然科学基金资助项目 20247012 863 资助项目 2002AA601290 和 2002AA601120

1.2 混凝实验

混凝实验采用经改进的烧杯试验方法在混凝试验搅拌机上进行。首先用 $1.0\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{NaNO}_3$ / $0.5\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{NaHCO}_3$ 体系调整溶液的离子强度为 $5\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ，并有相应缓冲能力。而后用微量进样器加入高岭土 ($163.4\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) 储备液 0.155ml 使悬浮液中高岭土浓度为 $50\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ，加入 50ml 腐殖酸储备液 ($50\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)，使其配水浓度为 $2\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ，最后悬浊体系为 500ml 。

混凝实验于室温 ($20\pm 4^\circ\text{C}$) 条件下进行。在混凝剂投加前，悬浮液的 pH 值通过加入经预先测定体积的 $0.5\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{HCl}$ (或 $0.5\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{NaOH}$) 来控制。加入混凝剂后，首先进行 1min 的快速搅拌 ($250\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)，取样测量 Zeta 电位，而后进行 15min 的慢速搅拌 ($40\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)。样品经 15min 的静置沉淀后，于距离液面 2cm 处取上清液，用浊度仪测定余浊 (RT)，再取一定量上清液，用 $0.45\mu\text{m}$ 的液膜过滤，测定滤液的 UV_{254} ，同时读取 pH 值。

2 结果与讨论

2.1 pH 值和混凝剂投药量的影响

在投药量为 $2\times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 和 $1\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 的情况下，悬浮液的 Zeta 电位，RT、 UV_{254} 随 pH 值的变化规律如图 1 所示。

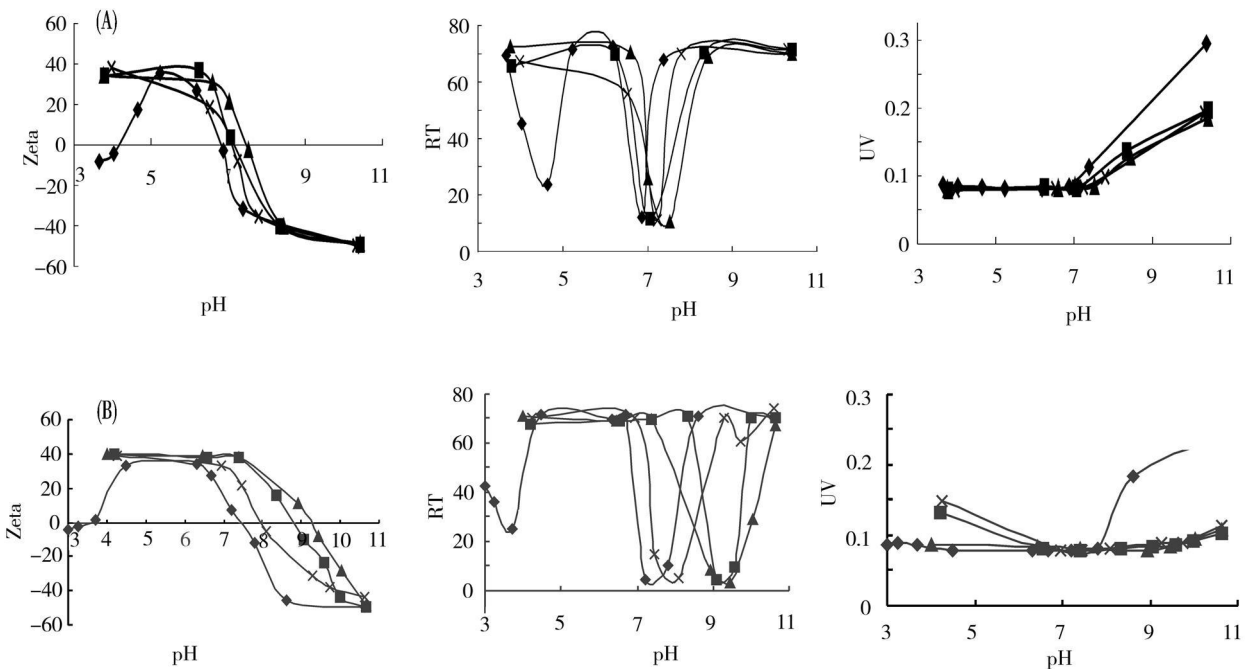


图 1 Zeta 电位、RT、 UV_{254} 随 pH 的变化曲线

(A) $2\times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$; (B) $1\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$; \blacklozenge $B=0$ \blacksquare $B=2.5$ \blacktriangle Al_3 , \times 工业 PAC1

Fig. 1 The change of Zeta RT UV_{254} with pH

在 $2\times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 的情况下， $B=0$ 体系在 pH 4.10 处出现等电点，5.19 处出现正值最大，而后四种体系相继出现等电点： $B=0$ pH 为 6.81，工业铝 pH 为 7.00， $B=2.5$ pH 为 7.06， Al_3 pH 为 7.52。在 pH 为 8.44 处四种体系 Zeta 电位逐渐趋于一致，平台处 Zeta 为 -49。相对于较高投药量而言， $2\times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 投药量出现等电点的区域较窄，pH 值在 6.87 到 7.52 范围内。从剩余浊度中可以看出，相对于高投药量，低投药量时絮凝区域较窄。从剩余腐殖酸中可以看出，在低 pH 范围内四种体系的去除效果均较好，pH 在 7.20 左右时，四种体系腐殖酸剩余率均有所回升。随着投药量增加到 $5\times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (图略)， $B=0$ 体系在 $\text{pH}<5.36$ 范围内 Zeta 电位较低，之后四种体系的 Zeta 值处于平台，持续到 pH 为 6.86 而 Al_3 的 Zeta 电位值最后才达到等电点，此时，pH 为 8.20。相对于

$1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 投药量来说, $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 投药量四种体系达到等电点前的平台区域明显缩小, 在 pH 为 9.74附近, 四种体系的 Zeta电位逐渐趋于一致, 在 Zeta电位值为 -49 处出现平台。

从剩余浊度中可以看出, 在 pH 4.5 $B=0$ 的体系中已有絮凝出现, 从 pH 5.16开始出现复稳, 四种絮凝剂出现絮凝的顺序为: $B=0$ 从 pH 6.8开始出现, 工业聚合铝为 pH 7.0 $B=2.5$ 为 pH 7.04 Al_3 为 pH 7.15左右。从图中可以明显看出, Al_3 的混凝区域比其他三种宽。开始出现复稳的顺序是: 工业铝为 pH 7.18 $B=0$ 为 pH 7.04 $B=2.5$ 为 pH 7.51, Al_3 为 pH 8.10。在高 pH 范围内, 有机物的去除效果以 Al_3 最好, $B=2.5$ 次之, 随后是工业铝, 最后是 $B=0$ 。

在 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 情况下, $B=0$ 体系的 Zeta电位在 pH 3.70左右达到等电点, 在 pH 小于 3.70处为负值, 在 5.36左右达到最高, 而后才和其他三个体系有相似的走势。随着 pH 值的升高, 四个体系的 Zeta电位处于同一平台持续到 pH 6.5。而 Al_3 , PAC₃和工业铝分别为 pH 7.2 pH 7.2和 pH 7.0。后三种体系 Zeta电位的大致走势是由正到等电点, 而后又缓慢降低到负值。四种絮凝剂达到等电点的顺序为: $B=0$ 工业铝, $B=2.5$ 和 Al_3 , 分别在 pH 7.50 pH 8.00 pH 8.80 pH 9.20时达到等电点。在 pH 为 10.50以上时, 四种体系的 Zeta变化才逐渐趋于一致。而对于传统铝混凝剂的 Zeta电位, 在 pH 越过等电点后迅速下降, 而后出现一平台。相对于 $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 投药量来说, 在 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 投药量情况下, 四种体系 Zeta值为正值的平台区较宽。

从剩余浊度随 pH 变化的曲线上可以看出, 在 pH 3.70处, $B=0$ 体系第一次出现絮凝, 而后在 pH 6.69到 pH 10.65之间四种絮凝体系相继出现絮凝。开始出现混凝时, 对 $B=0$ 工业铝, $B=2.5$ 和 Al_3 分别为 pH 6.69 pH 6.94 pH 8.35和 pH 7.39。出现复稳时, $B=0$ 为 pH 8.61, 工业铝为 pH 9.27 $B=2.5$ 为 pH 9.99 Al_3 为 pH 10.65。这与 Zeta电位的变化比较符合, 从剩余腐殖酸 (以 UV_{254} 处的吸光度值表示) 对 pH 的曲线上可以看出, 除 $B=0$ 在高 pH 处腐殖酸剩余率有所回升外, 其它三个体系在整个 pH 范围内, 腐殖酸剩余率均保持较低水平。

2.2 Al_3 的絮凝机理

上述结果表明, 不同投药量下主要表现为高浓度时絮凝区域较低浓度时宽, 向高 pH 方向移动, 并且不同絮凝剂之间的间隔随投药量的提高而加宽。就铝盐 (即 $B=0$ 的絮凝剂) 而言, 絮凝效果的好坏与不同 pH 值时形成的形态分布有关, 即铝的水解聚合形态及其所带电荷情况强烈依赖于 pH 值。随 pH 值增加, 铝的水解聚合形态按水解→聚合→沉淀→溶解反应途径发生变化。多种可能的反应诸如沉淀、表面水解络合与沉淀过程在一定条件下均可能发生。在 $pH < 4$ 范围内, 其主要形态为 $[Al(H_2O)_6]^{3+}$; 在 $4.00 < pH < 6.00$ 则可以形成多种聚合物形态; 在 $6.00 < pH < 8.00$ 范围内主要以 $[Al(OH)_3]$ 形式存在; 在 $pH > 8.00$ 范围内主要以 $[Al(OH)_4]^-$ 和 $[Al(OH)_2]^{2-}$ 的形式存在。由此可以解释试验结果, 由于铝盐投加后的水解→沉淀反应遵循其理论计算的溶解沉淀规律, 因此, 随着 pH 值的增加, 其水解形态发生了变化, 出现复稳现象。随着 pH 值的进一步增加, 大约在 pH 7.0—7.5左右, 体系达到等电点状态, 而后 Zeta电位变负, 其等电状态的 pH 值明显低于 Al_3 , 说明在混凝过程中铝盐最终生成的是带有较弱正电荷的 $[Al(OH)_3]$, 或是其表面结合水解形态的絮体颗粒, 而预制 Al_3 则是由高正电荷 Al_3 聚集体叠加的网状絮体颗粒。铝盐生成的低电荷的单体或低聚形态的电中和 吸附凝聚脱稳作用是导致颗粒物絮凝沉降的重要先决条件。从工业铝的形态分析来看, Al_6 , Al_4 , Al_3 的含量比较接近, 其 B 值近似 1.5 其絮凝效能处于 $B=0$ 和 $B=2.5$ 的 PACI之间, 其中 Al_3 含量只有 34.44%, 因而其电中和能力相对于 Al_3 较弱。上述结果可以解释为: 在整个混凝反应过程中, Al_3 表现出优越的絮凝效能。 Al_3 是 PACI中起主要絮凝作用的组分, 带有较高的电荷, 投入到处理水中后, 即可直接吸附在颗粒物表面, 发挥很强的电中和及架桥粘结作用。随着 pH 值的升高, Al_3 又会和水溶液中的一OH发生水解, 在界面上生成氢氧化铝凝胶沉淀物, 进一步发挥粘结团聚作用。由于直接与水中颗粒物进行反应, 所以其开始絮凝的时间略早于其它三个体系, 而且从 Zeta电位曲线上可以看出, Al_3 拥有比其它絮凝体系更宽范围的正电荷, 这对决定电中和 凝聚负电荷胶体颗粒的剂量和适用范围是非常重要的。而 $B=2.5$ 的絮凝剂不能单纯地以其 Al_3 含量来评价其絮凝效果, 其中含有的 Al 产生的“静电簇”混凝效应也是其优越性能的原因^[3-6]。

3 结论

在含有天然有机物腐殖酸的悬浊体系中, 预制 $A l_3$ 絮凝剂有较好的稳定性, pH 值的改变对其形态影响较小, 由于投加后能够有效地抵御水解过程, 立即发生显著电中和 吸附凝聚脱稳作用. 而且相同投药量情况下均有较强的电中和能力, 大大提高了颗粒物的碰撞效率, 这种强烈的电中和 吸附作用及粘附架桥作用, 是导致 $A l_3$ 高效絮凝作用的重要原因. $B=2.5$ 的絮凝剂不能单纯的以其 $A l_3$ 含量来评价其絮凝效果, 其中含有的 $A l$ 产生的“静电簇”混凝效应也是其优越性能的原因. 由于工业铝中 $A l_3$ 含量较低, 电中和能力很弱, 因此, 其混凝性能次于 $B=2.5$ 的絮凝剂. 铝盐 ($B=0$) 的水解形态依赖于溶液的条件及反应时间, 不同 pH 值, 其产生的水解产物形态不同, 从而表现出不同的混凝效果.

参 考 文 献

- [1] Stumm W, O M elia C R Stoichiometry of Coagulation. *J. AWWA* 1968 60: 514—539
- [2] Dempsey Brian O M elia C R The Coagulation of Humic Substances by Means of Aluminum Salts. *J. AWWA* 1984 76 (4) : 141—149
- [3] Wang D S Tang H X Gregory J Relative Importance of Charge Neutralization and Precipitation during Coagulation with IPF PAC1. *ES&T* 2002 36 (8) : 3866—3872
- [4] Xu Y Wang D S Tang H X Optimization on the Separation and Purification of $A l_3$. *Colloids and Surfaces* 2003 231 : 1—9
- [5] Edwards G A Removing Colour Caused by Humic Acids. *J. AWWA* 1985 77 (3) : 50—54
- [6] Gregory J Polymer Adsorption and Flocculation in Sheared Suspensions. *Colloids and Surfaces* 1988 31 : 231—253

REMOVAL MECHANISM OF HUMIC ACID BY COAGULATION WITH $A l_3$

LIU Hong^{1, 2} WANG Dong-sheng¹ LU Chun-hua¹ LU Yi-qiang² TANG Hong-xiao¹

(1 SKLEAG Research Center for Eco Environmental Science Chinese Academy of Sciences Beijing 100085

2 Department of Chemistry Beijing University of Science and Technology Beijing 100083)

ABSTRACT

The mechanism of humic acid removal by coagulation with $A l_3$, laboratory-made PAC1 and industry PAC1 was compared. Special attention has been paid on the aspects of different coagulation species. The influence of pH and dose was discussed respectively from the change of zeta potential, residue turbidity, and UV_{254} . The results show that the $A l_3$ is the dominant and important species in the coagulation process deciding the charge neutralization ability.

Keywords coagulation, $A l_3$, humic acid, polyaluminum chloride.