

典型 pH 条件下腐殖酸混凝特性研究

金鹏康, 余静静, 刘 岚, 王晓昌

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055;

2. 西部建筑科技国家重点实验室(筹), 陕西 西安 710055)

摘 要: 通过荧光检测和光学在线监测技术, 分析探讨了腐殖酸与铝盐的混凝特性. 实验结果表明, 在弱酸性和中性条件下腐殖酸与铝盐的混凝特性有着明显的差异. 在弱酸性条件下, 铝离子与腐殖酸之间的共聚络合反应占绝对优势, 而且水中残余铝离子浓度一直与铝离子总投量成线性关系. 然而在 $\text{pH}=7$ 的条件下, 铝离子的水解反应明显占优势, 直到铝离子投量超过 0.1 mM 之后才发生与腐殖酸的结合, 属于氢氧化铝沉淀物对腐殖酸分子的吸附和网扫絮凝.

关键词: 腐殖酸; 光学在线监测; 荧光检测; 共聚络合

中图分类号: X703.5

文献标志码: A

文章编号: 1006-7930(2011)02-0215-05

1 引 言

近年来, 由于水中天然有机污染负荷增加而带来的色度、嗅以及由于氯消毒而产生的 THMs 等饮用水安全问题, 越来越得到人们的重视, 因此如何从水中去除这些物质是水的深度处理的主要课题. 采用强化混凝方法去除水中天然有机物以达到控制消毒副产物的目的, 是美国环境保护署(USEPA)对各种处理工艺比较后提出的最佳处理技术(BAT)之一^[1], 并指出水中天然腐殖酸混凝受水中 pH 影响严重, 其最佳 pH 值为 $5 \sim 6$ ^[2-3]. 由于水体 pH 值一般呈现中性, 虽然有研究也报到了在中性条件下腐殖酸亦可达到一定程度的去除, 但是混凝剂的用量是 $\text{pH}=5 \sim 6$ 时的数倍^[4-5]. 是什么原因导致其中有如此大的差异, 两种 pH 条件下的混凝又有什么样的本质区别. 这些问题至今还没有从混凝剂和腐殖酸二者作用的机制深入探讨. 本文考虑到腐殖酸在水体中的特殊化学性质, 将腐殖酸与铝盐作为两种反应物来对待, 在典型 pH 条件下(5.0 和 7.0)探讨了腐殖酸与铝盐混凝特性, 并通过光散射颗粒分析仪(PDA)对腐殖酸与铝盐的混凝过程进行了监测, 以揭示腐殖酸与铝盐混凝剂的混凝特性.

2 实验与分析方法

2.1 原水配制

原水用水从西安附近湖泊底泥中提取出来的腐殖酸配制. 将底泥通过 0.1 N 的 NaOH 溶液溶解 24 h, 取上清液于 HCl 溶液(调节 $\text{pH}<1$)中沉淀, 所得沉淀物即为腐殖酸^[6]. 将提取出的腐殖酸在碱性条件下溶解并用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤以保证水中有机物成分为溶解性有机物.

2.2 混凝操作条件

以硫酸铝($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)作为混凝剂, 混凝杯罐为边长 10 cm , 高 15 cm 的立方体, 距底部 5 cm 处设有取样口. 混凝所用水样的体积为 800 mL , 混凝操作条件为: 快速搅拌(200 r/min) 1 min ; 慢速搅拌(20 r/min) 30 min ; 静沉 60 min , 混凝温度 $25 \pm 1^\circ\text{C}$, pH 值设定在 5.0 ± 0.05 和 7.0 ± 0.05 两种条件.

收稿日期: 2010-06-04 修改稿日期: 2011-03-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50708088, 50978211)

作者简介: 金鹏康(1974-), 男, 陕西兴平人, 博士, 教授, 从事水和废水的深度处理技术研究.

2.3 混凝过程在线监测

投加混凝剂开始搅拌后,通过蠕动泵定量抽吸水样通过英国 Rank Brother 公司产 PDA2000 进行混凝过程的在线监测,并通过微机记录.

2.4 分析方法

- (1)TOC: 静沉后取样直接通过日本岛津公司产 TOC-5000A 分析总有机碳浓度.
- (2) ζ 电位: 快速搅拌后取样,用日本 Macrotech Nichion 产 ZC-2000 电位仪分析微粒子电位.
- (3)荧光分析^[7]: 向 pH=5.0 和 7.0 的 1.00 μ M 的 桑色素($C_{15}H_{10}O_7$)溶液中分别加入不同体积的硫酸铝,在荧光光度分析仪上分别测定荧光吸收度(激发波长 420 nm,发射波长为 510 nm).然后向 pH=5.0 和 7.0 的 1.00 μ M 的 桑色素溶液中加入 TOC 浓度为 10 mg/L 的腐殖酸,并加入与上述相同体积的硫酸铝,按照上述混凝操作条件进行混凝实验,静沉 60 min 后在同样条件下测定荧光吸收度.根据荧光吸收度差值计算未与腐殖酸结合的铝浓度.

3 实验结果

3.1 腐殖酸与铝盐的化学作用特征

3.1.1 弱酸性和中性条件下铝盐水解情况

当水中存在悬浮颗粒时,光线经过液体后,会发生光散射,导致透射光强减小.光散射颗粒分析仪(PDA)就是通过检测透射光强变化来观测水中颗粒物的凝聚过程,从而实现对混凝过程在线监测的一种有效方法^[8].PDA 的输出信号为 FI 指数,它是水中颗粒物浓度和粒径的函数,在给定浓度下,FI 指数越大,说明颗粒的成长粒径越大.

以硫酸铝为代表的铝盐投加到水中后,会发生复杂的羟基络合水解反应.随着羟基比的增大,铝盐水解产物逐渐由溶解性羟基配位体变为无定形氢氧化铝结晶.为了解硫酸铝的水解规律,向蒸馏水中投加一定量的硫酸铝,通过 PDA 在线监测铝盐水解产物的形成过程(见图 1).

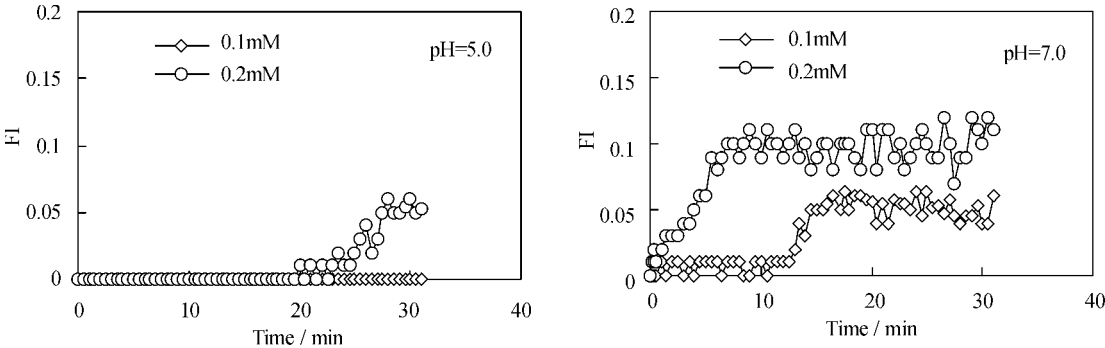


图 1 弱酸性和中性条件下铝盐水解情况
Fig. 1 Aluminum hydrolysis at slight acidic and neutral pH value

在 pH=5.0 的条件下,当铝离子投量为 0.1 mM 时,FI 指数始终接近于 0,为一条直线;当铝离子投量增加到 0.2 mM 时,初期的 FI 指数仍然为 0,20 min 后 FI 曲线开始升高.而在 pH=7.0 的条件下,当铝离子投量为 0.1 mM 时,初期的 FI 指数已不再为 0,搅拌 10 min 之后,FI 曲线开始上升并逐渐达到一个平衡高度;铝离子投量为 0.2 mM 时,FI 曲线从搅拌初期起就迅速上升,6~7 min 以后就达到较高的平衡高度.这一结果表明,pH=5.0 且铝离子浓度较低时,铝盐水解的主要产物是溶解性水合物,仅在铝离子浓度较高,且搅拌时间较长的情况下,才有颗粒物析出;而在 pH=7.0 的条件下,即使铝离子浓度较低,水解颗粒物也能析出,增大铝离子浓度则迅速形成较大粒度的颗粒物.根据铝离子的水解特性,可知这些颗粒物应该主要是铝离子的水解产物-无定形氢氧化铝结晶.

3.1.2 腐殖酸与铝离子的反应结合特征

铝盐投加到水中后,在荧光显色剂作用下具有很强的荧光吸收性,根据荧光吸收性的变化情况可以判别铝离子与腐殖酸分子的反应结合情况^[7,9].图 2 是通过荧光分析计算出的水中残余铝离子浓度

的变化情况.

如图 2 所示, pH=5.0 时水中残余铝离子浓度(未与腐殖酸发生反应的铝离子浓度)与铝离子投量保持线性关系, 且残余铝离子浓度约占铝离子投加浓度的 10% 左右, 说明该条件下 90% 左右的铝离子与腐殖酸分子发生了化学反应; 而当 pH=7.0 时, 在铝离子投量较低的条件下(小于 0.1 mM), 残余铝离子浓度与铝离子投量之间也保持线性关系, 从图中可以看出其斜率约为 1, 说明铝离子未与腐殖酸分子发生结合, 而加大铝离子投量后, 残余铝离子浓度迅速降低, 且随着铝离子投加量的进一步增加, 水中残余铝离子浓度基本维持不变, 这说明铝离子与腐殖酸的结合仅在较高铝离子投量的条件下发生.

3.2 天然腐殖酸絮凝体的形成过程分析

运用 PDA 光散射颗粒分析仪对腐殖酸絮凝体形成过程的进行在线监测, 图 3、图 4 为 PDA 输出的 FI 曲线. 在硫酸铝投量很小(0.03 mm)的情况下, FI 指数随搅拌时间增加甚微, 表明溶液中几乎没有絮凝体生成. 硫酸铝投量增大后, FI 曲线随搅拌时间很快上升, 大约在 5~10 min 后趋近某一平衡值, 表明絮凝体成长达到动态平衡. 值得注意的是, 在 pH=5.0 的条件下, 当硫酸铝投量超过一定量时(如 0.09 mM), FI 曲线的平衡高度反而降低; 继续增大硫酸铝投量, FI 曲线又有所回升, 但曲线上段明显出现一滞后时间, 且达到一峰值后出现下降段, 然后趋于较低的平衡值, 说明絮凝体成长粒径随投药量的增加发生了增大进而又减小, 最后再增大的过程. 但是在 pH=7.0 的条件下, 絮凝体成长粒径基本上呈随硫酸铝投量增大而增大的趋势.

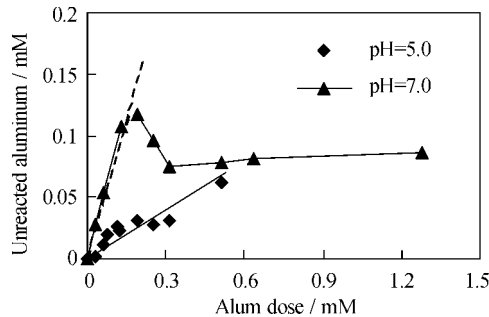


图 2 投药量与水中残余铝之间的关系
Fig. 2 Relationship between dosed and residual aluminum

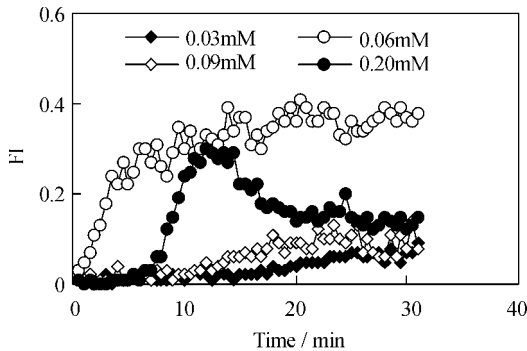


图 3 pH=5.0 时 FI 曲线与投药量的变化关系
Fig. 3 Relationship between FI curve and alum dose at pH 5

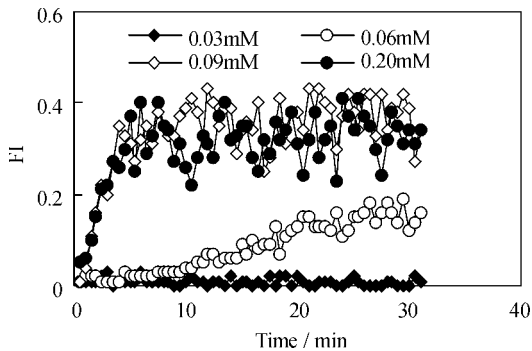


图 4 pH=7.0 时 FI 指数与投药量的变化关系
Fig. 4 Relationship between FI curve and alum dose at pH 7

4 讨 论

通过荧光检测和光学在线监测技术对两种 pH 条件下腐殖酸与铝离子的反应结合特征和铝盐的水解情况进行分析, 揭示了腐殖酸分子和铝离子的化学反应特性. 可以推断, 腐殖酸溶液中投加铝盐后将同时发生两种化学反应: 一是铝离子与水中氢氧根离子之间的水解反应(Hydrolysis), 二是铝离子与腐殖酸之间的共聚络合反应(Co-precipitation), 两种反应将发生对水中铝离子的竞争, 并均与水的 pH 值相关^[10-12]. pH=5.0 时, 投加的铝盐几乎全部与腐殖酸分子结合, 这是共聚络合反应的特征; 而 pH=7.0 时, 投加的铝盐在低浓度条件下几乎不与腐殖酸结合, 这是铝盐自身水解的特征. pH=7.0 且铝盐浓度高的条件下铝离子与腐殖酸分子发生结合, 则是由于铝盐首先自身水解生成不溶性无定形氢氧化铝结晶, 然后通过这些结晶物对腐殖酸分子产生吸附或网扫絮凝(Adsorption and Sweep Coagulation)的结果.

由图 3、图 4 可以看出, FI 曲线通常呈 S 型, 将 FI 曲线按照图 5 所示的情况进行解析, 可得出 FI 曲线的特征参数如下: s 为 FI 曲线上上升阶段的最大速率, 代表混凝反应速率; h 为 FI 曲线的平衡高度, 它与絮凝体最终成长尺寸有关^[13]。

将图 3、图 4 的 FI 曲线按照图 5 所示的方法进行解析, 并结合不同投药量下测定的水中有有机物浓度、 ζ 电位, 可得到图 6 所示的 FI 曲线特征参数 s 、 h 以及 TOC、 ζ 电位随投药量变化关系。根据 ζ 电位随投药量的变化情况, 可以将弱酸性条件下的混凝划分为四个区域: 稳定区域(I 区)、脱稳区域(II 区)、复稳区域(III 区)、网扫区域(IV 区)。图 6 的结果说明, 在弱酸性条件下, TOC 的最大去除发生在 II、IV 区域, 在稳定区域, ζ 电位改变很少, 仍为负值, 腐殖酸处于稳定的溶胶状态, 没有形成腐殖酸絮凝体, TOC 降低很少, 所对应的 FI 曲线较低, 甚至是一条直线, s 、 h 值也很低。

在脱稳区域, ζ 电位逐渐减小并趋于等电点, 水中 TOC 浓度也得到大幅度降低。带负电性的腐殖酸大分子被低聚合度、正电荷的铝盐水解产物中和而脱稳, 此时腐殖酸与铝盐的吸附电中和以及共聚络合作用占优势, 形成的絮凝体也比较大, FI 曲线特征参数 s 、 h 随投药量增加而增加并达到最大。

在复稳区域, ζ 电位开始逆转, 腐殖酸颗粒表面吸附过量带正电荷铝离子及其水解产物而呈正电性, 具有很大的排斥势能, 难以凝聚形成大的絮凝体而沉淀去除, 水中残存的 TOC 浓度开始回升。由于形成的颗粒尺寸较小, FI 曲线高度降低, s 、 h 随投药量增加而逐渐减小。特别是在 0. 41 mg-Al/mg-TOC 投药量时, ζ 电位已经逆转为 +12 mV 以上, 腐殖酸铝盐微粒由于电性斥力很大而无法发生凝聚而通过沉淀去除, 颗粒物的尺寸和浓度基本上维持一个动态的平衡, 表现在 FI 曲线上就是一条直线, 水中 TOC 浓度没有发生改变。

在网扫区域, 铝盐水解形成大量的氢氧化铝不定形体, 这些氢氧化铝不定形体网扫捕捉水中的腐殖酸而形成大的絮体从水中分离沉淀, TOC 浓度降低, FI 曲线迅速升高, 特征参数 s 、 h 增大。

5 结 论

本文通过荧光检测和光学在线监测技术, 分析探讨了腐殖酸与铝盐混凝特性。研究结果指出, 在弱酸性条件下, 腐殖酸与铝盐之间的反应主要是共聚络合反应, 只有在高投药量时才发生氢氧化铝网扫絮凝作用; 而在中性条件下, 腐殖酸与铝盐只存在氢氧化铝的网扫絮凝作用。

参考文献 References

[1] USEPA OFFICE of WATER. Enhanced Coagulation and Enhanced Precipitative Softening Guidance Manual. 1999. EPA 815-R-99-012.

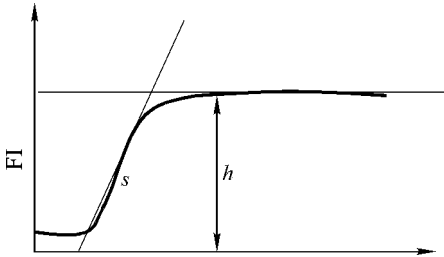


图 5 FI 曲线解析图
Fig. 5 Analysis of FI curve

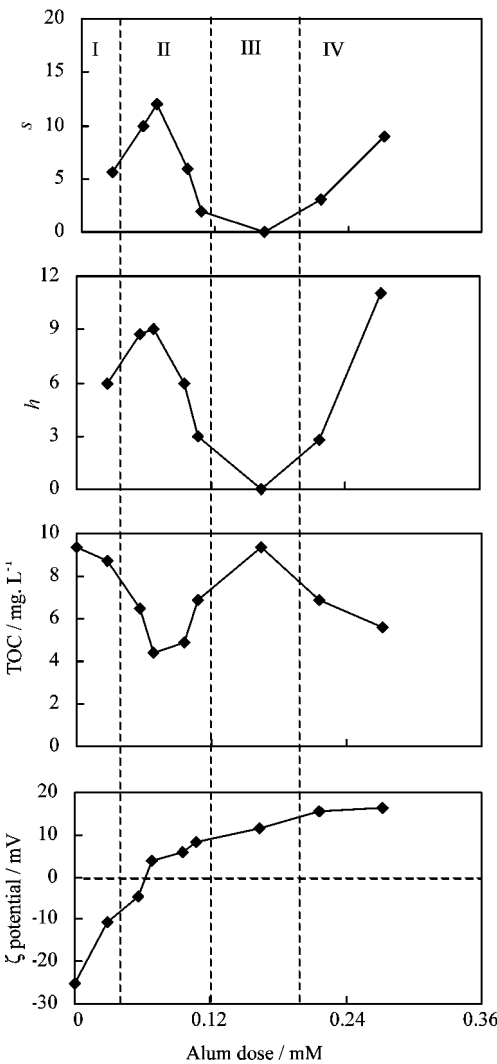


图 6 弱酸性条件下混凝区域图
Fig. 6 Coagulation zone at slight acidic pH value

- [2] 王晓昌, 金鹏康. 水中天然有机物的光学在线监测及控制[J]. 环境科学学报, 2002, 22(1): 6-11.
WANG Xiao-chang, JIN Peng-kang. Optical monitoring and control of coagulation process for the removal of aquatic organic matters[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2002, 22(1): 6-11.
- [3] BELL-AJY K, ABBASZADEGAN M, IBRAHIM E E et al. Conventional and optimized coagulation for NOM removal[J]. J. AWWA, 2000, 92(10): 44-58.
- [4] 金鹏康, 王晓昌. 天然有机物的混凝特性研究[J]. 西安建筑科技大学学报: 自然科学版, 2000, 32(2): 155-159.
JIN Peng-kang, WANG Xiao-chang. A study on the characteristics of coagulation of natural organic matters[J]. J. Xi'an Univ. of Arch. & Tech.: Natural Science Edition, 2000, 32(2): 155-159.
- [5] BENSCHOTEN J E, EDWARDS J K. Chemical aspects of coagulation using aluminum salts-II Coagulation of fulvic acid using alum and polyaluminum chloride[J]. Water Research, 1990, 24(12): 1527-1535.
- [6] 彭安, 王文华. 水体腐殖酸及其络合物 I: 蓟运河腐殖酸的提取和表征[J]. 环境科学学报, 1981, 1(2): 126-139.
PENG An, WANG Wen-hua. Humic substances and their complex compounds in natural waters I. Extraction and characterization of humic acid from Ji Yun river[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 1981, 1(2): 126-139.
- [7] BROWNE B A, MCCOLL J G, DRISCOLL C T. Aluminum speciation using morin. I. Morin and its complexes with aluminum[J]. Environmental quality, 1990, 19(1): 65-83.
- [8] GREGORY J. Turbidity fluctuations in flowing suspensions[J]. J. Colloid and interface science, 1985, 105(2): 357-371.
- [9] 金鹏康, 王晓昌. 腐殖酸-铝盐共聚络合反应特性[J]. 中国给水排水, 2004, 20(1): 40-43.
JIN Peng-kang, WANG Xiao-chang. The characteristics of Al-humic co-precipitation[J]. China Water & Wastewater, 2004, 20(1): 40-43.
- [10] TIPPING E. Modeling ion binding by humic acids[J]. Colloid Surface A, 1993, 73: 117-131.
- [11] BROWNE B A and DRISCOLL C T. pH-dependent binding of aluminum by a fulvic acid[J]. Environmental science and technology, 1993, 27(5): 915.
- [12] JOAQUIM C G, ESTEVES D S, CESAR J S, Oliveira. Metal ion complexation properties of fulvic acids extracted from composted sewage sludge as compared to a soil fulvic acid[J]. Water Research, 2002, 36: 3404-3409.
- [13] 金鹏康, 王晓昌. 腐殖酸混凝过程 FI 曲线的特征参数分析[J]. 环境科学学报, 2002, 22(4): 423-427.
JIN Peng-kang, WANG Xiao-chang. An analysis of characteristic parameters of FI curve for coagulation of humic acid[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2002, 22(4): 423-427.

Characterization of Al-humic complexation at typical pH

JIN Peng-kang, SHE Jing-jing, LIU Lan, WANG Xiao-chang

(1. School of Envir. & Muni. Eng., Xi'an Univ. of Arch. & Tech. Xi'an, 710055, China;

2. State Key Laboratory of Science and Technology in west China (XAUAT), Xi'an, 710055, China)

Abstract The characteristics of Al-humic complexation in the process of coagulation of natural humic acids (HA) were studied using fluorescence and optical monitoring techniques. Under two typical pH values, the pattern of Al-humic interaction was found to be much different from each other through the fluorescence analysis result: At pH 5.0, the dosed Al ions were reacting with HA molecules at a constant rate to form Al-humic complexes, while at pH 7.0, the dosed Al remained unrelated until its concentration rose to a higher value. By online monitoring of the process of hydrolysis/precipitation of aluminum ions in a water free of HA, it was found that at pH 5.0 the aluminum species which could react with HA molecules were soluble aluminum ions, but at pH 7.0 hydrolysis of aluminum ions preferentially occurred and only after they formed hydrolyzed aluminum precipitates could reaction begin between these precipitates and HA molecules. The latter is believed to be a process of adsorption or sweep flocculation rather than Al-humic complexation.

Key words: Humic acid, online optical monitoring, fluorescence technique, coprecipitation