

不同铝形态去除水中腐殖酸的混凝特性

吴珍¹, 张盼月^{1*}, 曾光明¹, 高英², 肖辉煌¹, 周凡¹

(1. 湖南大学环境科学与工程学院, 长沙 410082; 2. 中国地质大学地球科学与资源学院, 北京 100083)

摘要: 制备了碱化度为 2.4、以 Al_{13} 为主要成分的聚合铝 PAC- Al_{13} 和碱化度为 2.4、以 Al_{30} 为主要成分的高聚聚合铝 PAC- Al_{30} 。采用烧杯混凝实验, 通过絮体颗粒生长、电中和能力、pH 和混凝剂投量对混凝效果的影响, 比较了 PAC- Al_{30} 、PAC- Al_{13} 和 $AlCl_3$ 混凝去除水中腐殖酸的行为, 并考察了水中残留铝的含量。实验结果表明, 3 种混凝剂的絮体形成能力由强到弱为 PAC- Al_{30} > PAC- Al_{13} > $AlCl_3$ 。与 $AlCl_3$ 相比, PAC- Al_{13} 和 PAC- Al_{30} 的适用 pH 范围更宽, 为 5.0~8.0。PAC- Al_{30} 和 PAC- Al_{13} 的电中和能力差别不明显; 由于更强的吸附和架桥作用, 在低投量下 PAC- Al_{30} 表现出更好的混凝效果, 而且 PAC- Al_{30} 比 $AlCl_3$ 和 PAC- Al_{13} 有更宽的有效投量范围, 为 0.08~0.64 mmol/L。对于腐殖酸含量为 10 mg/L 的水样, 在 pH 为 7.0, 投量为 0.16 mmol/L 下, PAC- Al_{30} 对腐殖酸去除率达到 98.5%, 此时出水残留铝浓度为 0.066 mg/L。结果证实 Al_{30} 是可用于水中腐殖酸去除的一种新型的混凝/絮凝活性成分。

关键词: PAC- Al_{30} ; PAC- Al_{13} ; 腐殖酸; 残留铝; 絮体粒度; ζ 电位

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)07-1903-05

Coagulation Characteristics of Different Al Species on Humic Acid Removal from Water

WU Zhen¹, ZHANG Pan-yue¹, ZENG Guang-ming¹, GAO Ying², XIAO Hui-huang¹, ZHOU Fan¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Polyaluminum chloride PAC- Al_{13} with high Al_{13} content and PAC- Al_{30} with high Al_{30} content were prepared. Coagulation behaviors of PAC- Al_{30} , PAC- Al_{13} and $AlCl_3$ for humic acid removal from water were compared by jar-test. The floc growth, the charge neutralization capacity, the effect of pH and coagulant dosage on coagulation efficiency were investigated, and the residual aluminium in the purified water was considered. The results show that the order of the floc formation capacity is PAC- Al_{30} > PAC- Al_{13} > $AlCl_3$. PAC- Al_{30} and PAC- Al_{13} have a broader effective pH range of 5.0-8.0, compared with $AlCl_3$. The difference of charge neutralization capacity between PAC- Al_{30} and PAC- Al_{13} is not significant, but PAC- Al_{30} performs a more effective coagulation at low coagulant dosages because of its stronger adsorption and bridging, and PAC- Al_{30} has a broader effective dosage range of 0.08-0.64 mmol/L, compared with $AlCl_3$ and PAC- Al_{13} . The humic acid removal reaches 98.5% at a pH of 7.0 and a PAC- Al_{30} dosage of 0.16 mmol/L for the sample water with a humic acid content of 10 mg/L; and the residual aluminium in the purified water is 0.066 mg/L. The results verify that Al_{30} is another highly efficient coagulation/flocculation species for humic acid removal.

Key words: PAC- Al_{30} ; PAC- Al_{13} ; humic acid; residual aluminum; floc size; Zeta potential

聚合氯化铝(PAC)是一种高效低耗的常用混凝剂。于 20 世纪 60 年代末在日本和中国率先开发和应用。一般认为, Al_{13} 是 PAC 中的最佳混凝成分, 对它的形成条件等的研究也较为完善^[1,2]。2000 年, Rowsell 等^[3]发现了比 Al_{13} 聚合度更高的巨型聚合铝分子 $[(AlO_4)_2Al_{28}(OH)_{56}(H_2O)_{26}]^{18+}$ (Al_{30})。Allouche 等^[4]在同一年也提出 Al_{30} 的同样结构, 并认为它是现已发现的最大巨型聚合铝阳离子。由于 Al_{30} 具有独特的溶胶大分子结构, 纳米级分子尺寸和高正电荷, 成为铝水溶液化学和无机高分子化学研究的热点和前沿^[5,6]。Chen 等^[7,8]近年来对 Al_{30} 的形态和合成条件等进行了一系列研究, 并将含有高含量 Al_{30}

的聚合氯化铝应用于水中浊度的去除^[9], 实验结果表明, Al_{30} 可能成为继 Al_{13} 之后的另一种高效混凝成分。用 Al_{30} 去除水中天然有机物及其作用机制目前尚鲜见报道。

本研究采用强化混凝方法^[10], 比较 $AlCl_3$ 、PAC- Al_{13} 和 PAC- Al_{30} 作为混凝剂去除水中腐殖酸的混凝特性, 找出 PAC- Al_{30} 同时控制水中腐殖酸和残

收稿日期: 2007-07-27; 修订日期: 2007-09-04

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(531105050030); 教育部留学回国人员基金项目(757210005)

作者简介: 吴珍(1983~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水处理技术, E-mail: wu9_9@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zhangpy@hnu.cn

留铝的最佳混凝条件.

1 材料与方法

1.1 实验方法

1.1.1 混凝剂制备

PAC-Al₁₃ 溶液: 采用常温滴碱法制备碱化度 (OH/Al) 为 2.4 的 PAC-Al₁₃^[11]. 在剧烈搅拌条件下, 用 0.6 mol/L 的 NaOH 溶液缓慢中和 1.0 mol/L 的 AlCl₃ 溶液, 平均滴碱速率为 0.01 mL/s. 通过控制 NaOH 溶液和 AlCl₃ 溶液体积控制 PAC-Al₁₃ 的碱化度为 2.4, 总铝浓度 (Al_T) 为 0.2 mol/L.

PAC-Al₃₀ 溶液: 将制备好的 PAC-Al₁₃ 溶液在 95℃ 下搅拌、回流 12 h, 得到高含量 Al₃₀ 的 PAC-Al₃₀^[9]. PAC-Al₃₀ 溶液碱化度为 2.4, Al_T 为 0.2 mol/L.

AlCl₃ 溶液: AlCl₃·6H₂O 溶于去离子水配制 Al_T 为 0.2 mol/L 的 AlCl₃ 溶液.

在进行混凝实验前, 所有混凝剂溶液在室温条件下静置陈化 5 d.

1.1.2 模拟水样的配制

将干燥的腐殖酸固体碾磨成微细粉末, 称取一定量该粉末, 并加入 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液不断搅拌至完全溶解, 制成腐殖酸储备液.

实验水样用自来水配制, 加入一定量的腐殖酸储备液, 控制水样腐殖酸含量为 10 mg/L, 并用 NaHCO₃ 溶液调节水样碱度为 10 mg/L. 混凝实验前分别用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液或 0.1 mol/L 的 HCl 溶液调节水样 pH.

1.1.3 混凝实验

混凝实验在混凝试验搅拌仪上进行. 室温条件下, 取 500 mL 水样, 启动搅拌的同时加入混凝剂, 首先在 200 r/min 下快速搅拌 2 min, 然后在 30 r/min 下慢速搅拌 20 min, 随后静置 30 min. 用注射器于液面下 1~2 cm 处吸取上清液, 经普通定性滤纸过滤后测定 UV₂₅₄ 和残留铝浓度. UV₂₅₄ 用紫外分光光度计测得, 残留铝浓度采用 GB 5750-85(生活饮用水检验规范, 2001 年修订版) 铬天青 S 分光光度法测定.

向 500 mL 水样中投加一定量混凝剂, 以 200 r/min 的速度快速搅拌 2 min 使药剂充分混匀后, 立即用注射器取样至测量池检测絮体粒度和 ζ 电位. 絮体粒度在粒度粒型分析仪上测得, 采用磁力搅拌, 搅拌速度设置为慢速, 从仪器开始检测起每隔 1~2 min 读取一次絮体平均粒径, 直至絮体粒度变化达到平衡时停止读数. ζ 电位值为 ZS 纳米粒度仪自动

运行 30 次取平均值得到.

1.2 仪器与材料

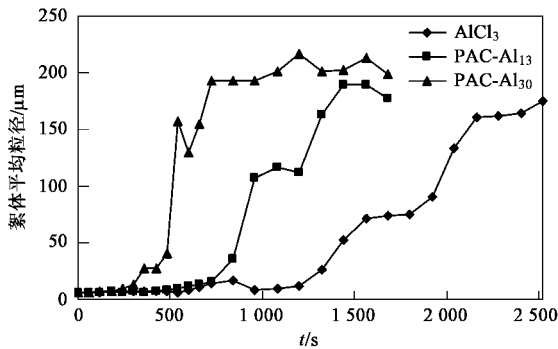
MY3000-6B 普通型混凝试验搅拌仪; WTW pH315i 型精密酸度计; 85-2 数显恒温磁力搅拌器; WKYI 型微量可调移液器; 岛津 2550 型紫外可见分光光度计; 721 型可见分光光度计; 安米德 CIS-100 粒度粒型分析仪; 马尔文 Zetasizer Nano ZS 纳米粒度仪.

AlCl₃·6H₂O、NaOH、腐殖酸、NaHCO₃、盐酸等药品均为分析纯. 除混凝实验水样外其它药剂均用去离子水配制.

2 结果与分析

2.1 絮体生长曲线

混凝剂投加后絮体平均粒径随时间的变化曲线如图 1 所示. 采用 PAC-Al₃₀ 较采用 PAC-Al₁₃ 和 AlCl₃ 絮体形成时间早, 絮体生长速率快, 絮体颗粒大小达到平衡耗时短, 最终絮体平均粒径大. PAC-Al₃₀ 在投药 4 min 后絮体开始迅速生长, 到 12 min 后基本稳定在 200 μm 左右. 而 PAC-Al₁₃ 和 AlCl₃ 分别在投药 8 min 和 11 min 后絮体开始生长, 分别在 24 min 和 36 min 时才基本达到平衡, 平衡絮体平均粒径分别在 185 μm 和 175 μm 左右.



投量为 0.02 mmol/L, pH 为 7.0

图 1 絮体生长曲线

Fig.1 Floc growth curve

絮体生长达到平衡后水中絮体颗粒粒径分布如图 2 所示. 采用 PAC-Al₃₀ 和 PAC-Al₁₃ 形成了较大的絮体颗粒, 最大粒径达到了 450 μm 以上, 采用 PAC-Al₃₀ 时絮体直径达 450 μm 以上颗粒占到 4% 以上, 采用 PAC-Al₁₃ 中约占 2%. 而采用 AlCl₃ 形成的絮体最大直径在 300 μm 左右.

2.2 pH 对混凝效果的影响

从图 3 可以看出, 对于 3 种混凝剂, 均在 pH 为

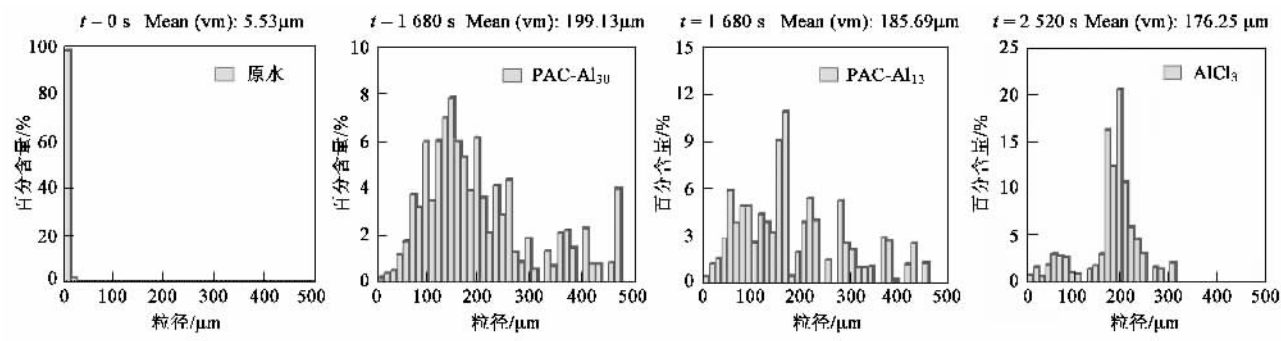


图2 混凝前后絮体粒径分布

Fig.2 Floc diameter distribution before and after flocculation

4.0~7.0 时获得了较低的剩余 UV_{254} 值,与 $AlCl_3$ 相比,PAC 混凝剂在更宽的 pH 范围 4.0~8.0 内取得较好的腐殖酸去除效果.pH 在 4.0~8.0 范围内,PAC- Al_{30} 对腐殖酸去除率达到 72.1%~88.8%.pH=8.0 时 PAC- Al_{30} 和 PAC- Al_{13} 对腐殖酸的去除分别达到了 72.1% 和 76.3%,而 $AlCl_3$ 仅为 19.0%.PAC 可以在相对较高 pH(7.0~8.0)处发挥良好混凝作用.

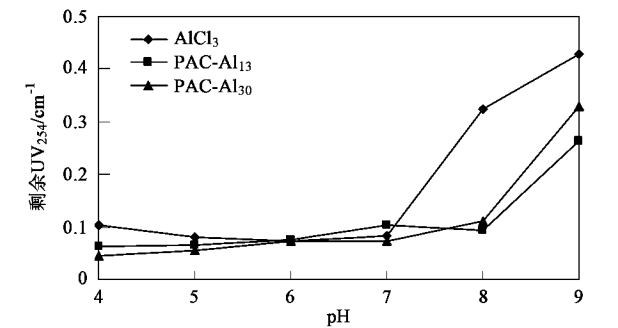


图3 pH对腐殖酸去除效果影响

Fig.3 Effect of pH on humic acid removal

从图4可以看出,PAC- Al_{13} 和 PAC- Al_{30} 在所考察的全部 pH 范围内出水残留铝浓度均低于 0.2 mg/L.采用 PAC- Al_{30} 比采用 PAC- Al_{13} 出水残留铝浓度稍低;与采用 PAC- Al_{13} 和 PAC- Al_{30} 相比,采用 $AlCl_3$ 混凝出水残留铝浓度更高,且在偏酸性和偏碱性时高出 0.2 mg/L.在 pH 为 7.0 时 PAC- Al_{13} 和 PAC- Al_{30} 均获得最低的出水残留铝浓度,甚至较原水还要低,可能原水中的铝参与了混凝等反应.

2.3 ζ 电位随混凝剂投量变化规律

ζ 电位是水处理技术中描述胶体脱稳程度的传统指标.从图5可以看出,在低投量时溶液中颗粒电位随投量变化很快,PAC- Al_{13} 的电中和能力比

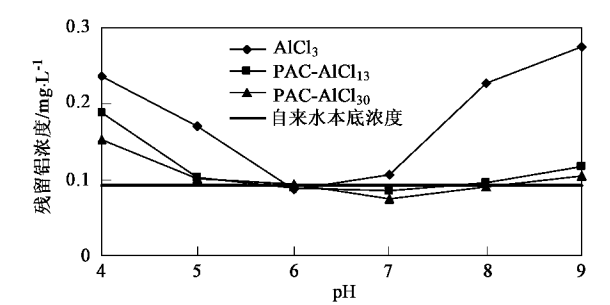


图4 pH对混凝出水残留铝浓度影响

Fig.4 Effect of pH on residual aluminum in treated water

PAC- Al_{30} 和 $AlCl_3$ 强,三者达到等电点所需投量依次约为 0.07、0.10 和 0.12 mmol/L.当投量增大到 0.16 mmol/L 时采用 PAC- Al_{30} 的 ζ 电位超过采用 PAC- Al_{13} 和 $AlCl_3$,之后 PAC- Al_{13} 和 PAC- Al_{30} 体系 ζ 电位趋于平缓,采用 $AlCl_3$ 则保持缓慢上升趋势,投量增大到 0.48 mmol/L 时超过采用 PAC- Al_{13} 和 PAC- Al_{30} ,之后仍然保持缓慢上升趋势.

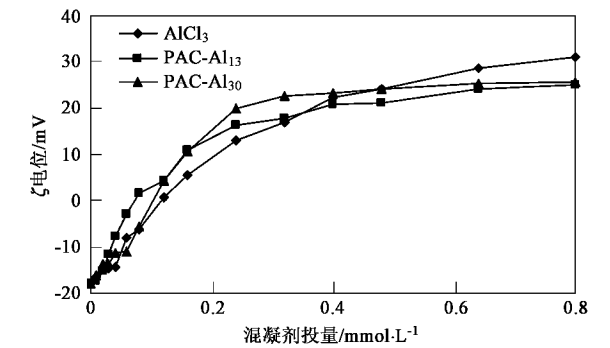


图5 ζ 电位随混凝剂投量变化曲线

Fig.5 Effect of coagulant dosage on zeta potential of colloids

2.4 混凝剂投量对混凝效果影响

混凝剂投量对腐殖酸去除的影响结果见图 6, 在混凝剂投量较小时, 出水剩余 UV_{254} 顺序为: $PAC-Al_{30} < PAC-Al_{13} < AlCl_3$. 当投量增大到 0.16 mmol/L 后, 3 种混凝剂均取得较好的混凝效果. $PAC-Al_{30}$ 投量为 0.16 mmol/L 时对腐殖酸去除率最高, 达 98.5%. 当混凝剂投量增大到 0.64 mmol/L 时, $AlCl_3$ 和 $PAC-Al_{13}$ 出现了显著的再稳现象, 对腐殖酸的去除效果极差; $PAC-Al_{30}$ 此时虽然也表现出了一定的再稳现象, 如絮体颗粒数目增多、絮体粒径减小, 沉淀性能差, 过滤时间长等, 但这种再稳影响能够通过过滤消除, 所以仍然得到较好的腐殖酸去除率. 而 $AlCl_3$ 和 $PAC-Al_{13}$ 由于再稳严重, 形成了较稳定的溶胶系统, 腐殖酸颗粒不能通过普通过滤去除.

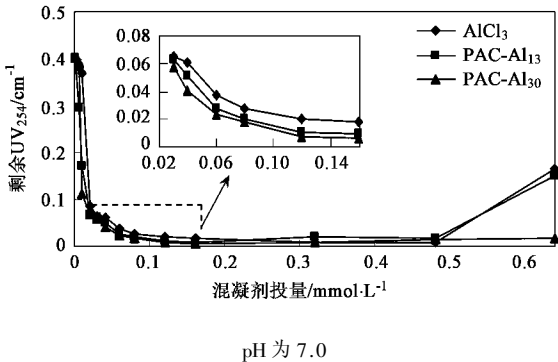


图 6 混凝剂投量对腐殖酸去除的影响

Fig.6 Effect of coagulant dosage on humic acid removal

从图 7 可以看出, 在 0 ~ 0.64 mmol/L 投量范围内, 采用 $PAC-Al_{30}$ 和 $PAC-Al_{13}$ 时出水残留铝浓度均在 0.10 mg/L 以下. 在 0.006 ~ 0.04 mmol/L 投量范围内 $PAC-Al_{13}$ 的出水残留铝浓度较 $PAC-Al_{30}$ 稍低, 这可能与 $PAC-Al_{13}$ 在低投量时有较强的电中和能力有关. 随着投量进一步增大, 由于架桥、卷扫等作用加强, 采用 $PAC-Al_{30}$ 时出水残留铝浓度比采用 $PAC-Al_{13}$ 低.

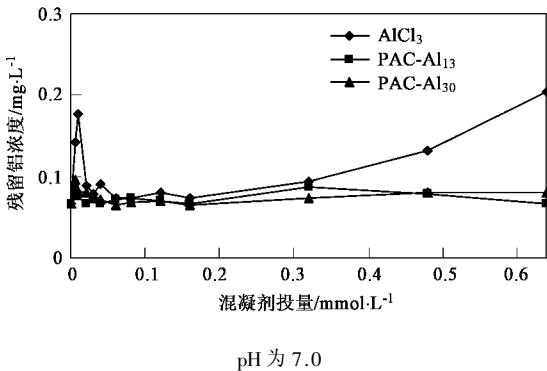


图 7 混凝剂投量对混凝出水残留铝浓度影响

Fig.7 Effect of coagulant dosage on residual aluminum in treated water

$AlCl_3$ 在低投量和高投量时出水残留铝浓度较高. 投量低时, 混凝剂投量不足以充分中和腐殖酸所带负电荷, 系统保持稳定状态, 投加的混凝剂分散在溶液中. 投量高于 0.64 mmol/L 时, 由于系统严重再稳, 残留铝浓度甚至超出 0.2 mg/L. $PAC-Al_{30}$ 和 $PAC-Al_{13}$ 由于具有较强的电中和能力及稳定性, 投量对出水残留铝的影响不显著.

3 讨论

pH 对混凝效果的影响与混凝剂在不同 pH 条件下的不同水解形态有关. 在低 pH 值 (≤ 5.0) 条件下铝盐主要以带正电荷的水解产物为主^[12], 在适宜的铝盐投量下, 易与腐殖酸表面所带负电荷发生电中和作用而使胶体颗粒脱稳; 同时有助于腐殖酸类物质物理吸附在水解产物表面, 并有可能发生化学络合反应生成较大的絮体颗粒^[13, 14]. pH 为 6.0 ~ 8.0 时, 水中存在一些 $Al(OH)_3$ 和一些高聚合度带正电的铝盐水解产物, 由于其本身的溶解性小或者具有较大的比表面积, 易与腐殖酸颗粒产生吸附、网捕、共沉淀等作用^[15]. pH > 8.0 时, 水解产物向 $[Al(OH)_4]^-$ 等负离子转化, 系统脱稳困难, 混凝效果较差. 由于 $PAC-Al_{13}$ 、 $PAC-Al_{30}$ 本身是铝盐预水解的产物, 有较好的稳定性, pH 的改变对其水解形态影响较小, 因而在弱碱性条件下仍然表现出很好的混凝效果. 另外, pH 会影响水中有机的离解度和改变水中有机的存在形态. 低 pH 时有机物质质子化程度提高, 电荷密度降低, 进而降低其溶解度及亲水性, 成为较易被中和脱稳的形态.

与 $PAC-Al_{13}$ 和 $AlCl_3$ 相比, $PAC-Al_{30}$ 在混凝过程中表现出更强的絮体形成能力. Chen 等^[9] 采用 $PAC-Al_{30}$ 去除水中浊度的研究得出类似结果. PAC 混凝剂这种优越的絮体形成能力可能与其本身的分子结构有关. Al_{13} 由 12 个铝氧八面体 (AlO_6) 围绕着 1 个铝氧四面体 (AlO_4) 形成, 成为 1 个球状原子团. Al_{30} 由 2 个 $\delta-Al_{13}$ 和 4 个 Al 单体连接而成, 具有 18 个正电荷, 单元粒径比 Al_{13} 更大, 约为 2.0 nm. 这决定了 $PAC-Al_{30}$ 有可能把 $PAC-Al_{13}$ 的优势发挥得更充分, 具有更加优异的吸附和架桥性能, 从而形成了较大的絮体颗粒.

从图 5 和图 6 可以看出, 投量 < 0.16 mmol/L 时, $PAC-Al_{30}$ 的电中和能力不及 $PAC-Al_{13}$, 但 $PAC-Al_{30}$ 对腐殖酸的去除效果较 $PAC-Al_{13}$ 好, 这说明除了电中和, 吸附、架桥等也起了重要作用. 当混凝剂投量从

0.16 mmol/L持续增大到 0.8 mmol/L时,采用 PAC-Al₃₀ 的溶液系统 ζ 电位变化最为平稳,可能是实验中发现 PAC-Al₃₀ 较 PAC-Al₁₃ 和 AlCl₃ 不易出现再稳的原因.

4 结论

与 AlCl₃ 相比,分别以 Al₁₃、Al₃₀ 为优势成分 的 PAC-Al₁₃ 和 PAC-Al₃₀ 在混凝过程中适用的 pH 范围更 宽.PAC-Al₃₀ 比 PAC-Al₁₃ 和 AlCl₃ 表现了更强的絮体 形成能力和更宽的投量范围.pH 为 7.0,投量为 0.16 mmol/L时,PAC-Al₃₀ 对腐殖酸去除率最高,达到 98.5%,此时出水残留铝浓度为 0.066 mg/L. Al₃₀ 是 一种可以应用于去除水中腐殖酸的新型混凝/絮凝 活性成分.

参考文献:

[1] 冯利,汤鸿霄. Al₁₃ 型态的研究进展[J]. 环境科学进展, 1997, **5** (6):44-51.

[2] 汤鸿霄. 羟基聚合氯化铝的絮凝型态学[J]. 环境科学学报, 1998, **18**(1): 1-10.

[3] Rowsell J, Nazar L F. Speciation and thermal transformation in alumina sols: structures of the polyhydroxyxoaluminum cluster [Al₃₀O₈(OH)₅₆(H₂O)₂₆]¹⁸⁺ and its δ -Keggin moiété[J]. J Am Chem Soc, 2000, **122**(15): 3777-3778.

[4] Allouche L, Gérardin C, Loiseau T, *et al.* Al₃₀: A giant aluminum polycation[J]. Angew Chem Int Edit, 2000, **39**(3): 511-514.

[5] Allouche L, Taulelle F. Conversion of Al₁₃ Keggin ϵ into Al₃₀: a reaction controlled by aluminum monomers [J]. Inorg Chem

Commun, 2003, **6**(9): 1167-1170.

[6] Brian L P, Alasdair L, William H C. Rates of oxygen exchange between the Al₂O₈Al₂₈(OH)₅₆(H₂O)₂₆¹⁸⁺ (aq) (Al₃₀) molecule and aqueous solution[J]. Geohim Cosmochim Ac, 2003, **67**(15): 2725-2733.

[7] Chen Z, Liu C, Luan Z, *et al.* Effect of total aluminum concentration on the formation and transformation of nanosized Al₁₃ and Al₃₀ in hydrolytic polymeric aluminum aqueous solutions[J]. Chinese Sci Bull, 2005, **50**(18): 2010-2015.

[8] Chen Z, Luan Z, Fan J, *et al.* Effect of thermal treatment on the formation and transformation of Keggin Al₁₃ and Al₃₀ species in hydrolytic polymeric aluminum solutions[J]. Colloid Surface A, 2007, **292**(2-3): 110 -118.

[9] Chen Z, Fan B, Peng X, *et al.* Evaluation of Al₃₀ polynuclear species in polyaluminum solutions as coagulant for water treatment [J]. Chemosphere, 2006, **64**(6): 912-918.

[10] Edzwald J K, Tobiasson J E. Enhanced coagulation: US requirements and a broader view[J]. Water Sci Technol, 1999, **40**(9): 63-70.

[11] Wang D, Tang H, Gregory J. Relative Importance of Charge Neutralization and Precipitation on Coagulation of Kaolin with PACl [J]. Environ Sci Technol, 2002, **36**(8): 1815-1820.

[12] 汤鸿霄. 无机高分子絮凝理论与絮凝剂[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2006. 32-34.

[13] Huang C, Shiu H. Interactions between alum and organics in coagulation[J]. Colloid Surface A, 1996, **113**(2): 155-163.

[14] Vilgé-Ritter A, Masion A, Boulangé T, *et al.* Removal of natural organic matter by coagulation-flocculation: A pyrolysis-GC-MS study [J]. Environ Sci Technol, 1999, **33**(17): 3027-3032.

[15] 刘红,王东升. Al₁₃ 去除水中腐殖酸的混凝作用机理[J]. 环境化学, 2005, **24**(2): 121-124.