

颗粒物悬浮体系中聚合铝凝聚絮凝形态表征 (I): Al-Ferron 法的应用研究*

王东升 汤鸿霄 栾兆坤

(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, Email: wgds@mail.rcees.ac.cn)

摘要 应用 Al-Ferron 法于悬浮体系中聚合铝的形态分布表征, 对其中的主要影响因素进行探讨, 就不同碱化度聚合铝的形态分析进行实例研究. 结果表明, 混合方式对 Al-Ferron 法的应用具有一定的影响作用. 比色管混合测得 Al_0 为 21.54%, 低于磁力搅拌方式结果(24.52%, 25.22%, 25.06%). 应用磁力搅拌方式可以获取较好的重复性与更多初期反应信息. 颗粒物的存在对反应的影响主要取决于其浓度与粒度分布, 成一定线性关系, 可以从中加以扣除. 在本实验范围内因其溶解所产生的影响可以忽略不计. 对多个碱化度聚合铝的实例研究表明, Al-Ferron 法完全适用于颗粒物悬浮体系中的形态分布表征.

关键词 Ferron 法, 形态分析, 混凝, 聚合铝.

Characterization of Coagulation-flocculation Species in the Particle System (I): The Application of Ferron Method*

Wang Dongsheng Tang Hongxiao Luan Zhaokun

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences,

Beijing 100085, China Email: wgds@mail.rcees.ac.cn)

Abstract The application of Ferron method on the characterization of coagulation species was investigated in detail in this paper. The main factors were discussed and the case study of PACl at various basification values was also carried out. The experimental results indicate that the stirring ways have some effect on the application of Ferron assay. With the mode of magnetic stirring, more information during the initial reaction can be obtained. The effect of particles on Al-Ferron reaction depends mainly on their particle size distribution and concentration. A linear relationship is found, and the effect of particles can be submitted. The dissolved components have little effect on Al-Ferron reaction within the experimental condition. The subsequent case study with various PACl shows that the Al-Ferron method with particle effect correction can be applied in the characterization of coagulation species in the suspension.

Keywords Ferron method, speciation, coagulation, PACl.

混凝过程相关作用机理的认识逐渐地由定性探讨向半定量乃至定量化计算深入^[1,2]**]. 对于一既定的水与废水体系以及相应选定了的水质标准和处理费用来说, 其最终研究目标之一在于建立其整体过程的定量计算模式^[1,3]. 也即在所给定的水质特性与处理工艺特征和条件下, 通过对其颗粒物解稳现象、过程与行为的深入认识, 来定量计算模拟其整体过程, 从而达到对工艺流程的最优化控制与运行. 基于此, 近年来不断涌现出一些计算模式^[3~6], 但总体仍然停留在种种假设与经验基础上, 究其原因在于

混凝实际过程的复杂性, 仍缺乏对混凝过程中的各种化学形态的实证性研究, 从而未能建立其微观定量计算模式. 本文主要对 Al-Ferron 法应用于颗粒物悬浮体系中聚合铝形态的表征进行研究, 对其应用过程中的主要影响因素进行了探讨, 在此基础上对颗粒物存在条件下聚合铝的形态分析进行了实例研究.

* 国家自然科学基金资助项目(Project Supported by the National Natural Science Foundation of China): 29807004, 59778019

** 王东升, 博士论文, 中国科学院生态环境研究中心, 1997
王东升: 男, 28 岁, 博士后
收稿日期: 1998-12-28

1 实验方法与材料

1.1 实验试剂

NaOH 溶液: 称取一定量的 NaOH 溶解于蒸馏水中, 配成 1L 溶液, 并进行标定.

HCl 溶液: 量取一定体积的分析纯 HCl, 稀释于 1L 容量瓶中, 并进行标定.

Al 标准溶液: 准确称取 0.0675g 纯 Al 片 (纯度为 99.99%), 用 50ml 1:1 HCl 溶解, 溶解后用去离子水稀释至 250ml, 即为 0.01mol/L 的贮备液, 然后取 50ml 0.01mol/L 的 Al 贮备液, 用去离子水稀释至 500ml, 即为 10^{-3} mol/L 的 Al 标准液.

1.2 Al-Ferron 法

试剂 A [0.2% (m/V) Ferron 水溶液]: 在 800ml 煮沸过的去离子水中加入 2.0g Ferron 分析纯试剂, 而后转入 1L 容量瓶中稀释至刻度线, 用磁力搅拌溶解, 过滤其不溶物后于冰箱中保存.

试剂 B [20% (m/V) NaAc 溶液]: 将 50g 无水 NaAc 溶解于适量水中, 而后转入 250ml 的容量瓶稀释至刻度线.

试剂 C (1:9 稀盐酸): 将 100ml 浓盐酸溶于适量水中, 而后转入 1L 的容量瓶中稀释至刻度线.

Ferron 比色液: 按 2.5:2:1 的比例将试剂 A、试剂 B、试剂 C 混合即得.

Al-Ferron 标准曲线的制备: 分别移取 Ferron 比色液 5.5ml 至 6 个比色管中, 然后分别移取 Al 标准液 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5ml 于各比色管中, 加蒸馏水稀释至 25ml, 上下摇动使均匀混合. 然后移入 1cm 比色皿中, 于 366nm 处^[7]用 DU-650(Beckman) 分光光度计测定其吸光度, 制得标准曲线如图 1 所示.

1.3 聚合铝的制备方法

用 EDTA 容量法标定 1mol/L $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (化学纯) 贮备液, 用移液管移取一定体积至 100ml 烧杯中, 在搅拌条件下加入一定的去离子水, 边剧烈搅拌边用 0.5mol/L NaOH 溶液缓慢滴加到预定的 B 值 (碱化度),

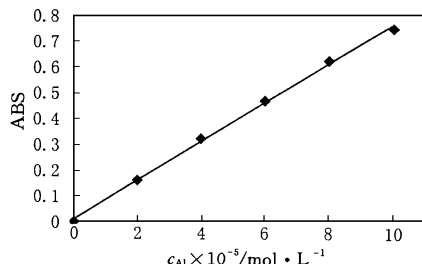


图 1 Al-Ferron 标准曲线

然后转移到 50ml 容量瓶中, 用去离子水稀释至刻度线, 静置熟化 24h, 即为预制的聚合铝样品.

1.4 不同搅拌速率对 Al 形态分布的影响

分别用移液管移取 5.5ml 的 Ferron 比色液于 25ml 的比色管中, 加入蒸馏水稀释至刻度线. 用微量进样器将样品注入比色液中, 即刻计时, 并迅速上下摇动使混合均匀. 而后移入 1cm 比色皿中, 自加样 1min 后于 366nm 处用 DU-650(Beckman) 分光光度计测定其吸光度值, 每隔 1min 逐时测定吸光度值的变化, 测定时间为 120min.

重复上述步骤, 只是搅拌方式改为了 50ml 烧杯中, 在加样后用磁力搅拌仪分别在慢速 (100r/min)、中速 (400 r/min)、快速 (800r/min) 条件下进行搅拌. 而后测定其吸光度值.

1.5 颗粒物浓度对 Al-Ferron 反应的影响

称取 2.5g 高岭土 (分析纯, Georgia Kaolin Company, USA) 或 SiO_2 分析纯, (Min-V-Silica-05, USA Silica Company) 加入 1L 水中, 配成 2.5g/L 的悬浮液; 先分别移取 5.5ml 的 Ferron 比色液于 7 个比色管中, 再加入 10^{-3} mol/L Al 标准液 1.0ml, 然后再分别移取 2.5g/L 悬浮液 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0, 10.0ml 至各比色管中, 加入蒸馏水稀释至刻度线, 混合均匀之后移入 1cm 比色皿中, 于 366nm 处用 DU-650(Beckman, USA) 分光光度计测定其吸光度值.

1.6 混合体系中的形态分析

实验在混凝搅拌机 (PB-700TM JARTESTER 型, 美国) 上进行. 在含高岭土颗粒物 100mg/L 的 500ml 实验水中定量加入不

同类型的铝盐,快速混合(200r/min)30s后取样,即时分析铝的水解形态.

形态分析采用 Al-Ferron 逐时络合比色法,操作步骤为:向预先已加入 5.5ml Ferron 络合比色液的 50ml 烧杯中,加入一定的去离子水,而后在磁力搅拌下迅速加入采集的适量体积的水样,混合均匀后立即注入比色皿中,于 366nm 处用 DU-650(Beckman)分光光度计测定其吸光度,每隔 1min 逐时测定吸收值的变化,测定时间为 120min.

2 实验结果与讨论

2.1 Ferron 法应用中的影响因素

(1) 搅拌方式对 Al-Ferron 反应的影响 Ferron 法应用于聚合铝形态分析中,通常按操作条件来区分不同反应区段的产物形态,如图

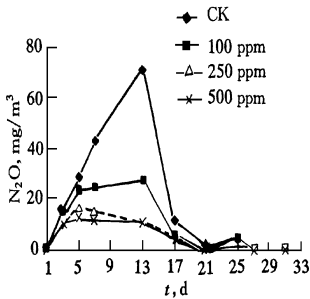


图2 Ferron 逐时络合比色法工作曲线

2 所示.一般在样品加入比色液的瞬间所发生反应的形态称为 Al_a,随后在一定时间反应了

的形态称为 Al_b,而将既定时间内未达到完全反应的形态称为 Al_c.因此,产物形态分布区分具有一定的人为性,且视操作条件而定.从反应动力学曲线来看,在反应的初始阶段,吸光度得到迅速上升,随着时间的增加,渐趋缓慢,最后趋向平台,因此初始时间区域的准确确定对最终产物形态分布具有极大影响.要达到对形态分布的准确测定(主要对 Al_a、Al_b 的确定),需要从 2 方面进行改进.其一是操作手段的改进与标准化;其二利用计算机技术对所得结果进行模拟、拟合,尽可能地获取更多的信息.^[8,9]

本研究主要对混合搅拌方式的影响加以探讨,对通常应用的比色管混合方式与磁力搅拌方式进行对比.后者通过加入一定量的混合比色液与去离子水,在不同搅拌速率下加入既定量的样品,即刻计时搅拌反应而后进行测定(通过这种方式可以获取反应 1min 以前的部分信息,而通常的比色管混合仅能获取 1min 以后的动态结果).所得实验结果如表 1 所示.进一步转换成其形态分布的结果,列入表 2 中.

从表 1,2 结果可见,混合方式对形态分析结果存在着一定影响,磁力搅拌方式下测得的 Al_a 值略高于常规比色管混合方式,而 Al_b 则低于前者,对于 Al_c 则无太大影响.另外,在不同搅拌强度下均获得较一致的分析结果,说明在所采用磁力搅拌速率下已达到溶液的均匀混合.值得一提的是,通过磁力搅拌方式可以获取

表 1 不同混合方式对分析测定结果的影响

混合方式	混合强度 r/min	时间 /min	平 均				ABS (Total Al)
比色管	常规	1	0.0632	0.0630	0.0651	0.0637	0.2960
		120	0.2831	0.2838	0.2819	0.2828	
搅拌	100	1	0.0724	0.0737	0.0717	0.0726	
		120	0.2737	0.2795	0.2788	0.2783	
	400	1	0.0748	0.0758	0.0734	0.0746	
		120	0.2889	0.2848	0.2887	0.2874	
	800	1	0.0742	0.0752	0.0731	0.0742	
		120	0.2856	0.2808	0.2827	0.2830	

动力学反应初期更多的信息,这在准确区别低聚合形态的分布具有重要的意义.

(2) 颗粒物的影响 在置有一定比色液的比色管中加入不同量高岭土与 SiO₂ 悬浮液,最

后加入相同的 Al 标准溶液,所得反应结果列入表 3.将表中数据均扣除所加入的铝标准溶液,以 ABS-颗粒物浓度制得曲线如图 3,4 所示.

表 2 不同混合方式对 PAC 形态分布测定的影响

混合方式	混合强度/ $r \cdot \text{min}^{-1}$	$\text{Al}_d/\%$	$\text{Al}_h/\%$	$\text{Al}_c/\%$
比色管	常规	21.54	74.07	4.41
	100	24.52	69.17	6.31
磁力搅拌	400	25.22	71.89	2.88
	800	25.06	70.55	4.38

表 3 颗粒物对 Al-Ferron 反应影响作用/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

Al+ 高岭土	0	50	100	150	200	300
ABS	0.239	0.462	0.532	0.652	0.772	0.883
Al+ SiO_2	0	20	40	60	200	
ABS	0.239	0.305	0.354	0.418	0.821	

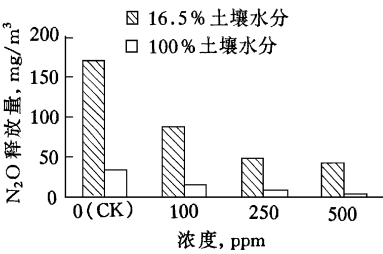


图 3 高岭土对 Al-ferron 反应的影响

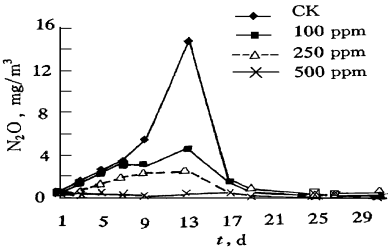


图 4 SiO_2 对 Al-ferron 反应的影响

从图 3、4 中可见, 颗粒物对 Al-Ferron 反应具有较大的影响, 主要取决于其种类与浓度. 对于高岭土来说, 虽然其组成为 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 在水化与反应过程中, 发生溶解与吸附作用, 随颗粒物浓度与 pH 条件的变化而变化. 但从文献研究结果分析^[*, 10], 其近中性 pH 条件下溶解度非常低, 为 10^{-6} mol/L 数量级, 因此在本研究所用浓度范围内其溶解成分不产生影响. 然而, 由于其以悬浮颗粒物的形式存在于反应液中, 必定产生一定的散射现象, 受颗粒粒度分布状况的影响, 且与浓度成一定的线性关系. 因此, 对其影响作用

可以从图中求得的线性关系加以扣除. SiO_2 的影响作用较为简单, 所溶解的氧化硅对 Al-Ferron 反应无甚影响^[8], 其颗粒物散射作用可以从上述线性关系中加以扣除.

2.2 混合体系的形态分析

应用 Ferron 法对于颗粒物存在下的实际体系中聚合铝的形态进行分析. 聚合铝选用碱化度为 1.0、1.5、2.0 的实验室制备品, 所得实验结果如表 4 所示. 从表 4 中结果可见, 在悬浮体系中通过扣除颗粒物影响因素, 所获得的 3 类形态分布结果与纯溶液中的分布极为相近, 在该分析方法的误差范围内. 由此表明, Ferron 法完全适用于悬浊体系中的形态分析.

表 4 不同体系中 Ferron 法测定结果

碱化度	体 系	$\text{Al}_d/\%$	$\text{Al}_h/\%$	$\text{Al}_c/\%$
1.0	PAC 1.0	61.08	37.57	1.35
	PAC+ 高岭土	62.80	36.64	0.56
1.5	PAC 1.5	42.70	51.08	6.22
	PAC+ 高岭土	41.65	53.49	4.96
2.0	PAC 2.0	21.54	74.07	4.41
	PAC+ 高岭土	21.90	73.84	4.28

3 结论

Ferron 法能够用来表征颗粒物悬浮体系中聚合铝的各类水解形态特征, 这对于深入阐明铝盐与聚合铝凝聚絮凝动力学作用机制具有重要意义. Ferron 法应用过程中其操作的规范化极为重要, 其混合搅拌方式直接影响着形态分析结果的准确性. 应用磁力搅拌方式可以获得较好的重复性以及反应初期的信息. 同时颗粒物的影响作用研究表明, 颗粒物自身溶解所形成的水溶液组分对 Al-Ferron 反应不产生任何干扰. 其散射现象所产生的干扰与浓度成一定的线性关系, 可以从实验测定的曲线中加以扣除.

参 考 文 献

1 Tang Hongxiao. Flocculation Morphology for Hydroxyl polymer of Poly-Aluminum Chlorade. ACTA SCIENTIAE CIRCUMSTANTIAE, 1998, 18(1): 1~10

* 杜青. 博士论文, 中国科学院生态环境研究中心, 1997.

2

汤鸿霄. 无机高分子絮凝剂的基础研究. 环境化学, 1990, **8**(3): 1~12

3

Dentel SK. CRC Critical Review in Environment Sciences. 1991, **21**(1): 41

4

Letterman RD and Iyer DR. Modelling the effect of hydrolyzed aluminum and solution chemistry. ES&T, 1985, **19**: 673

5

Wang Z S. Doctoral dissertation. The Johns Hopkins University, MD, USA, 1986

6

Edwards M. Predicting DOC removal during enhanced coagulation. JAWWA, 1997, **89**(5): 78~89

7

Hsu P H and Cao D D. Effects of acidity and hydroxylamine on the determination of aluminum with Ferron. Soil Sci., 1991, **152**(3): 210

8

Jardine P M, Zelazny L W. Influence of inorganic anions on the speciation of mononuclear and polynuclear aluminum speciation through different kinetic reactions with ferron. SSSAJ, 1987, **51**, 889~892

9

Jardine P M, Zelazny L W. Mononuclear and polynuclear aluminum by ferron. SSSAJ, 1986, **50**, 895~900

10

Wieland E, Stumm W. Dissolution kinetics of kaolinite in acidic aqueous solutions at 25°C. Geochim. Cosmochim. Acta, 1992, **56**: 3339~3355

《环境科学》征稿简则

(1) 稿件要观点明确, 数据可靠, 层次分明, 结构完整, 文字精练(一般不超过 7000 字)。

(2) 来稿附中英文摘要, 关键词, 英译题目, 作者姓名的汉语拼音、工作单位英文名称和作者简介(包括性别、出生年月、籍贯、学位、职称和主要研究方向)以及 E-mail。

(3) 来稿应达到定稿要求。A₄ 纸激光打印样, 一式 2 份。

(4) 易混淆的外文字母请用铅笔标明文种, 大小写, 正斜体。文中首次出现的生物名称应注明拉丁学名; 首次出现的缩写字母要先给出中文名称, 括号内给出英文全称和缩写。

(5) 插图除在文中相应处附上外, 还需另附一份, 应为激光打印样或绘图纸黑墨精绘样; 照片必须黑白反差大, 清晰; 大小适中(坐标图最好为方形, 长度不超过 60mm)。

(6) 来稿必须使用国务院颁发的《中华人民共和国法定计量单位》(SI 单位)。论文中物理计量单位用符号表示, 如 mg, m, h, d 等。科技名词术语用国内通用写法。作者译的新名词术语, 文中第一次出现时请注明原文。

(7) 未公开发表的资料不列入参考文献,

可以脚注形式标注。文献按文中出现先后次序编排, 书写格式:

期刊: 作者(外文也要姓列名前). 论文名, 期刊名, 年, 卷(期): 页码(起~止)。

书籍: 作者. 书名. 版次(第 1 版不标注)。出版地: 出版者, 出版年. 页码(起~止)。

文集: 作者. 论文名. 见(In): 编者. 文集名. 出版地: 出版者, 年, 页码(起~止)。

专利文献: 作者. 题(篇)名. 专利文献种类, 专利号, 年: 页码。

(8) 来稿文责自负。编辑对来稿可作文字上和编辑技术上修改或删节。切勿一稿两投, 3 个月内未见通知者, 作者可另行处理。对未刊稿件一般不退, 请自留底稿。

(9) 来稿请注明是否为国家或省部级科技攻关项目, 国家自然科学基金项目, 国际合作项目等。

(10) 请在来稿上注明中图分类号。

(11) 投稿时请附单位业务介绍信及作者详细地址, 电话, 邮政编码。稿件挂号寄至北京 2871 信箱《环境科学》编辑部, 邮政编码: 100085, 电话 **62941102**, 此为新改电话, 原电话已撤。电报挂号: 5499。