

聚合氯化铁对浊度和腐殖酸的絮凝特性研究

王红宇¹, 赵华章², 栾兆坤², 刘维屏¹

(1. 浙江大学环境科学研究所, 杭州 310029; 2. 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; E-mail: hywang1970@sohu.com)

摘要:采用聚合氯化铁(PFC)絮凝剂在不同 pH 条件下处理高岭土悬浮液和腐殖酸溶液, 测试了絮凝过程中的 Zeta 电位、浊度和腐殖酸的去除率变化。结果表明: pH = 4 时, PFC 投加量最小, 剩余浊度最大, 投加范围最窄; pH = 7 时次之; pH = 10 时由于 Fe(III) 离子的正电荷减弱, 电中和能力不强, 而且同时产生 Fe(OH)₃(s) 的吸附作用使得剩余浊度最低, 投加范围最宽, 但投加量很大; 在酸性条件下腐殖酸与 Fe(III) 离子最容易发生络合反应; 腐殖酸的存在并没有影响 PFC 的絮凝效果。

关键词:聚合氯化铁; 腐殖酸; 络合反应; 浊度

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)03-0065-04

Removal of Turbidity and Effect of Humic Acid in Flocculation by Polyferric Chloride

WANG Hong-yu¹, ZHAO Hua-zhang², LUAN Zhao-kun², LIU Wei-ping¹

(1. Institute of Environmental Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: The removals of humic acid and turbidity by polyferric chloride under different coagulation conditions were studied (pH = 4, 7, 10). Zeta potential, turbidity and humic acid removal efficiency were analyzed. Experimental results showed that the dosage and scope of polyferric chloride (PFC) is the narrowest and the residual turbidity is highest when pH = 4, the dosage and scope of PFC is the broadest and the residual turbidity is the least when pH = 10; Fe(III) can complex with humic acid under acidic condition; The effect of flocculation is not influenced by the presence of humic acid.

Key words: polyferric chloride; humic acid; complexation reaction; turbidity

腐殖酸是动植物残骸经过微生物的分解和转化形成的一类分子大小不一、结构组成不一的天然有机物, 它广泛存在于土壤和水体之中, 对环境造成潜在的影响。腐殖酸不仅会影响水体的色度、气味、口感, 而且还会通过表面吸附或表面络合作用使得水体中的无机颗粒、重金属甚至非离子有机化合物的稳定性增加; 另外, 腐殖质在预氯化消毒过程中可产生有机氯代的消毒副产物(DPBs), 例如三卤甲烷(THMs)和氯乙酸(HAAs)等三致物质^[1], 因此它的有效去除及机理成为环境水化学的一个热点问题。

用无机高分子絮凝剂去除水中的腐殖酸是水处理中最基本、最重要的方法之一。研究表明: 腐殖酸具有富集水和土壤中重金属离子的性质, 可以起到一种吸附剂的作用^[2]。由于碱化度($B = OH/Fe$)为 1.0 的聚合氯化铁(polyferric chloride, PFC)是具有多羟基氧桥化、高正电荷、高聚合的高分子化合物, 本实验选用聚合氯化铁对含有腐殖酸的高岭土悬浊液进行絮凝研究。

1 实验仪器及方法

1.1 仪器和试剂

六联混凝搅拌机, HACH 紫外可见分光光度计, HACH 浊度仪, Malvern Zeta 电位分析仪, ORION pH 计; 高岭土, FeCl₃·6H₂O, NaOH, Humic acid (市售), 盐酸, NH₄H₂PO₄ (以上试剂均为分析纯)。

1.2 PFC 的制备

在高浓度氯化铁溶液中, 加入一定量的 NH₄H₂PO₄ 溶液作为稳定剂, 然后逐滴加入定量的 NaOH 稀溶液, 使氯化铁溶液发生水解聚合, 待 NaOH 溶液滴加结束后熟化 24h 即得到 PFC。

1.3 絮凝实验

分别配制含有: 100 mg/L 高岭土; 10 mg/L 腐殖酸; 100 mg/L 高岭土和 10 mg/L 腐殖酸的 3 种混凝体系水, 在用盐酸或 NaOH 溶液调至一定 pH 值 (为了考察絮凝剂对 pH 值的适用范围, 选择 pH 为 4.7 和 10 的 3 种体系), 加入一定量的聚合氯化铁絮凝剂, 快搅 (200 r/min) 2 min 后转入慢速搅拌 (40 r/min), 搅拌 10 min 后停止, 静置沉降 30 min 后取

收稿日期: 2003-06-30; 修订日期: 2003-09-05

基金项目: 国家“十五”科技攻关项目 (2002BA806B04-01B); 国家自然科学基金资助项目 (50178067)。

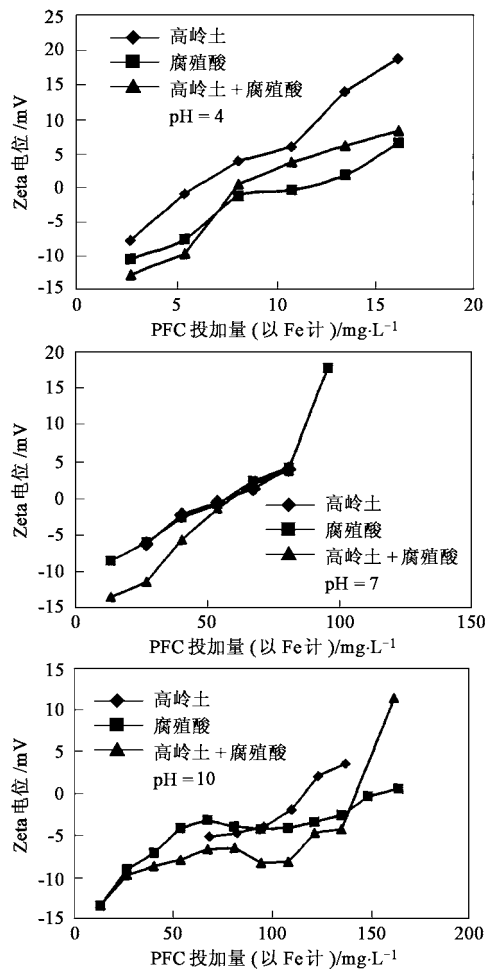
作者简介: 王红宇 (1970~), 男, 浙江大学博士生, 主要从事环境水化学方面研究。

上清液分别测定浊度和 UV_{254} 吸光度,在快搅 2 min 后立即测试 Zeta 电位(测 5 个值取平均值).腐殖酸的浓度用 UV_{254} 吸光度表示.

2 实验结果

2.1 不同 pH 条件下 PFC 处理 3 种混凝体系中 Zeta 电位的变化

从图 1 中 Zeta 电位随着 PFC 投加量增加的变化趋势可以看出,pH=4 时的斜率最大,pH=7 时次之,pH=10 时最小.3 种 pH 条件下 PFC 絮凝处理 100 mg/L 高岭土的 Zeta 电位变化趋势都是最大;pH=7 和 pH=10 时,PFC 絮凝处理 100 mg/L 高岭土和 10 mg/L 腐殖酸混合液的 Zeta 电位变化趋势最小.



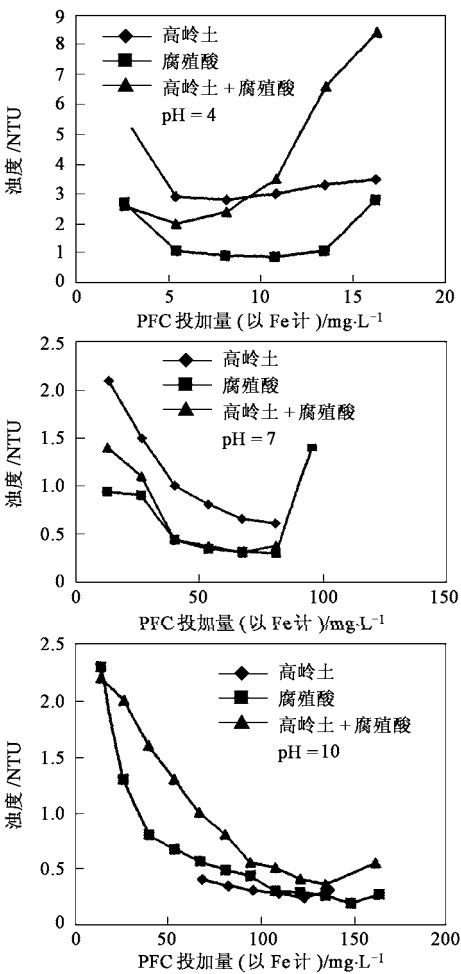
(pH=4,7,10, the initial concentration of the kaolin and humic acid are 100 mg/L and 10 mg/L)

图 1 不同 pH 条件下 PFC 处理 3 种絮凝体系中 Zeta 电位的变化

Fig.1 Zeta potential by polyferric chloride under different pH conditions

2.2 不同 pH 条件下 PFC 处理 3 种混凝体系中浊度的变化

从图 2 可以看出:在 pH=10 时 3 种絮凝体系中的剩余浊度最低,PFC 的投加量亦最大;在 pH=4 时 PFC 处理高岭土和腐殖酸混合液在达到最佳投药量时的剩余浊度比单独处理高岭土悬浊液时低,但是随着投药量的增加浊度上升很快,出现恶化现象;pH=7 时 PFC 处理高岭土和腐殖酸混合液和单独处理高岭土悬浊液时的剩余浊度差不多,都比处理高岭土悬浊液时低.



(pH=4,7,10, the initial concentration of the kaolin, humic acid are 100 mg/L and 10 mg/L)

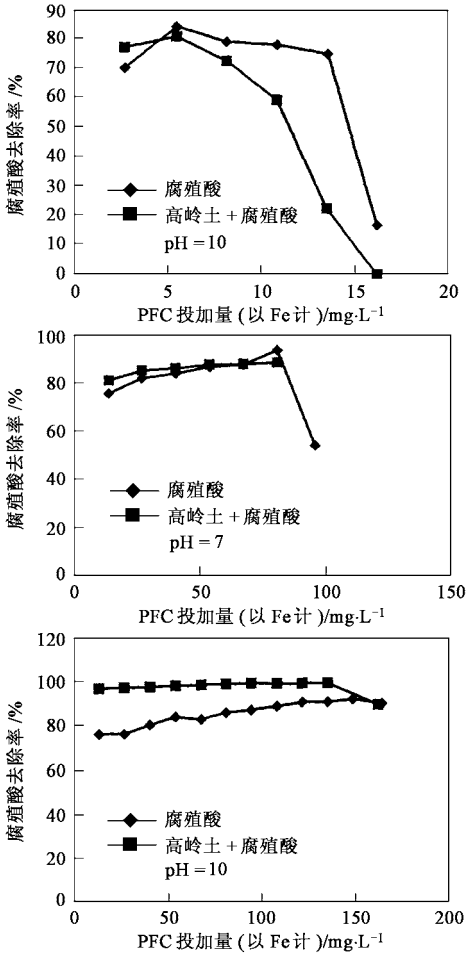
图 2 不同 pH 条件下 PFC 处理 3 种絮凝体系中浊度的变化

Fig.2 Removals of turbidity by polyferric chloride under different pH conditions

2.3 不同 pH 条件下 PFC 处理体系 2 和 3 中腐殖酸去除率的变化

从图 3 可以看出:在 pH=4 时 PFC 处理腐殖酸溶液随着投药量增加腐殖酸的去除率比处理高岭土和腐殖酸混合液高;在 pH=7 时 PFC 处理 2 种体系的腐殖酸去除率相差不大;在 pH=10 时 PFC 处理高岭土和腐殖酸混合液比处理腐殖酸溶液的腐殖酸

去除率高。



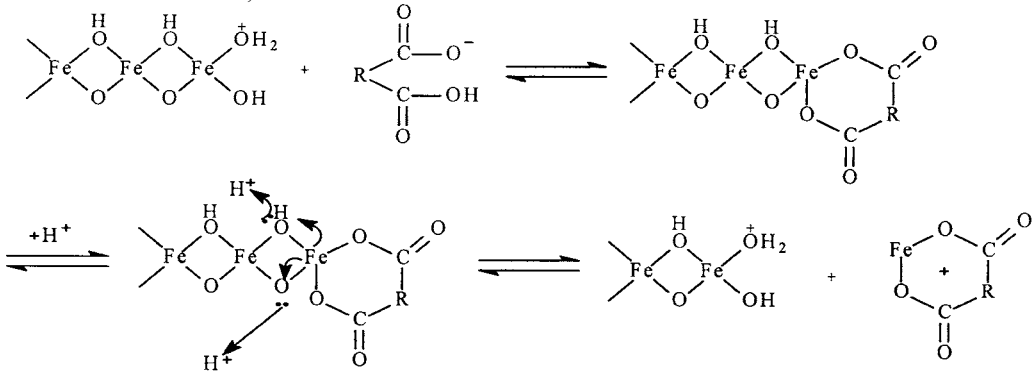
(pH = 4, 7, 10, the initial concentration of the kaolin and humic acid are 100 mg/L and 10 mg/L)

图 3 不同 pH 条件下腐殖酸去除率的变化

Fig. 3 Humic acid removal efficiency by polyferric chloride under different pH conditions

3 讨论

根据 Dous ma 和 Bruyn 模式,在水解-聚合初期, Fe(III) 离子以羟基桥联生成低聚物,当 $B > 1.0$ 时,水解和聚合 2 种作用交替进行,聚合使聚合物的电



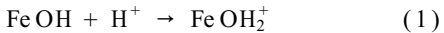
荷因加和而升高,水解则使电荷下降,为较低级聚合物得以相互接近而发展为高聚物创造条件,同时氧桥化也使聚合物的电荷进一步下降,总的趋势是分子量增大而成为高聚物。

从 Zeta 电位随着 PFC 投加量增加的变化曲线斜率可以看出, pH = 4 时的斜率最大, pH = 7 时次之, pH = 10 时最小,说明随着 pH 升高, Fe(III) 的水解形态发生了变化,单铁平均正电荷数降低,胶体颗粒消耗 Fe(III) 的量随之增大,从图 2 中可以看出浊度去除与 Zeta 电位的变化有很明显的对应关系, Zeta 电位变化的斜率越低, PFC 投加量投加范围越宽,同时浊度去除没有发生大的变化即没有胶体颗粒再稳现象发生。

在 pH = 4 时, PFC 的絮凝作用主要是以吸附-电中和为主, pH = 7 时的絮凝作用主要是以吸附-电中和与架桥作用为主,而 pH = 10 时的絮凝作用主要是吸附-电中和与网捕-卷扫联合作用,其中以网捕-卷扫为主。在 pH 值高时产生 Fe(OH) ₃ (s), 沉淀物具有较大的比表面积,网捕卷扫没有形成絮体的剩余颗粒物一同沉淀,使得上清液的剩余浊度进一步降低。 pH = 7 时, Fe(OH) ₃ (s) 的生成速度比 PFC 水解生成的多核络合物吸附到高岭土的速度快,高浓度的高岭土基质作为 Fe(OH) ₃ (s) 生成的成核位点, Zeta 电位显示絮凝过程中 PFC 的电中和作用相对 pH = 4 时的弱一些,浊度去除由于正电荷数相对 pH = 4 低而多发生在 Zeta 电位显示负值时,这时絮凝作用是胶体颗粒与带有少量正电荷的 Fe(OH) ₃ 聚集体之间的异向絮凝。

Fe(III) 离子与腐殖酸上的官能团 —COOH、—OH 等之间发生络合反应,腐殖酸在 PFC 上的吸附和解吸过程可表示为^[4]:

而影响该反应的重要因素是水的 pH 值^[5,6],在酸性条件下腐殖酸与 Fe(III) 离子最容易发生络合反应^[7]。





在低 pH 时, FeOH 中的氧可被认为是路易斯碱, 它提供电子对与 H^+ 结合在絮体表面形成带正电荷的 FeOH_2^+ , 在高 pH 时, FeOH 脱去 H^+ 形成带负电荷的 FeO^- , 另外腐殖酸与 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ 之间的排斥也随着 pH 值的升高而增大, 因此腐殖酸的去除在 $\text{Fe}(\text{III})$ 浓度相同情况下随着溶液 pH 值的升高而降低。

在 $\text{pH} = 4$ 时, $\text{Fe}(\text{III})$ 离子的正电荷较高, 电中和能力很强, PFC 的投加量很小时 ($< 6 \text{ mg/L}$) 腐殖酸的去除率较高, 随着 PFC 的投加量增大, 由于 Zeta 电位逐步升高至正值, 腐殖酸溶液表面电荷由负变正, 溶液体系再稳, 导致浊度升高, 腐殖酸去除率下降, 而 PFC-HA 络合物尚带有部分正电荷, 它们之间互相排斥导致剩余浊度比 $\text{pH} = 7$ 和 $\text{pH} = 10$ 时的高。

在 $\text{pH} = 10$ 时, 由于腐殖酸的特征官能团 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 等去质子化, 同时 $\text{Fe}(\text{III})$ 离子的水解加强导致荷正电减弱, 因此需要更多的 PFC 去除腐殖酸。

天然水体中的腐殖酸多以负离子形态存在, 与水中共存的离子或分子相互作用, 形成具有复杂结构特性的高分子物质, 而且可以吸附在悬浮颗粒表面, 增强胶体颗粒的负电性、稳定性和分散性。Gibbs^[8,9]等研究表明, 一定量腐殖酸的存在降低了铝盐混凝剂对天然水中胶体悬浮颗粒的作用效果, 它吸附于颗粒物表面阻碍其凝聚脱稳, 也可以直接与混凝剂发生反应。曲久辉^[10]通过研究硫酸铝絮凝腐殖酸和单宁酸过程中流动电流的变化, 证明了腐殖酸和单宁酸的存在大大降低了硫酸铝对水中悬浮颗粒的电动效果。

对于高岭土和腐殖酸混合液絮凝体系, 在投加 PFC 前高岭土对腐殖酸有一定的吸附作用, 使得部分腐殖酸与高岭土形成复合体, PFC 絮凝该体系是使复合体和腐殖酸固液分离, 絮凝机理包括吸附-电中和、架桥、络合反应、网捕卷扫作用等, 在不同 pH 条件下不同絮凝作用所占比例不同。

$\text{pH} = 10$ 时 Zeta 电位的变化缓慢, 因为碱性时 $\text{Fe}(\text{III})$ 离子的正电荷减弱, 电中和能力不强; 这时 PFC 的水解能力很强易产生 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$, $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ 对腐殖酸和复合体进行吸附, 网捕卷扫

作用占很大比例; PFC 与腐殖酸的络合反应由于 pH 值较高而减弱。 $\text{pH} = 4$ 时 Zeta 电位的变化很快, 由于 $\text{Fe}(\text{III})$ 离子的正电荷较高, 电中和能力较强; 在酸性条件下 PFC 易与腐殖酸发生络合反应生成络合物沉淀; $\text{pH} = 4$ 时也可水解产生少量的 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ 。 $\text{pH} = 7$ 时, 各种絮凝作用的强弱介于 $\text{pH} = 4$ 和 $\text{pH} = 10$ 之间。

从图 2 可以看出, 在不同 pH 条件下, PFC 处理絮凝体系 1 和 3 在达到同样浊度去除时的投加量都没有大的增加, 说明腐殖酸的存在并没有影响 PFC 的絮凝效果, 这与铝盐混凝剂有很大的不同, 这很可能是由于 $\text{Fe}(\text{III})$ 相对于 $\text{Al}(\text{III})$ 有很强的水解能力, 水解产生的 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ 具有很强的吸附、网捕卷扫作用, 使得剩余浊度降低, 另外, 高岭土吸附腐殖酸后产生的复合体与 PFC 作用, PFC 的用量不是分别处理高岭土和腐殖酸的 PFC 投加量的加和, 而比其加和要少很多。

参考文献:

- [1] Philip C S, *et al.* Control of disinfection by-products in drinking water[J]. Environmental Engineering, 1994, 120(4): 514.
- [2] Dalang F, *et al.* Study of the influence of fulvic substances on the adsorption of copper(II) ions at the kaolinite surface[J]. Environmental Science & Technology, 1984, 18(3): 135 ~ 141.
- [3] 汤鸿霄. 无机高分子絮凝剂的基础研究[J]. 环境化学, 1990, 9(3): 1 ~ 12.
- [4] Wen Po Cheng. Comparison of hydrolysis/coagulation behavior of polymeric and monomeric iron coagulants in humic acid solution[J]. Chemosphere, 2002, 47: 963 ~ 969.
- [5] Browne B A, *et al.* pH-dependent binding of aluminium by a fulvic acid[J]. Environmental Science & Technology, 1993, 27(5): 915 ~ 922.
- [6] Tipping C, *et al.* Humic substances in acid surface water; Modelling aluminium binding, contribution to ionic charge-balance, and control of pH[J]. Water Research, 1991, 25(4): 425 ~ 435.
- [7] Plankey B J, *et al.* Kinetics of aluminium-fulvic acid complexation in acidic waters[J]. Environmental Science & Technology, 1987, 21(6): 595 ~ 601.
- [8] Gibbs R J. Effect of natural organic coatings on the coagulation of particles[J]. Environmental Science & Technology, 1983, 17: 237 ~ 240.
- [9] Jekel M R. Interaction of humic acids and aluminum salts in the flocculation process[J]. Water Research, 1986, 20(12): 1535 ~ 1542.
- [10] 曲久辉. 水中天然有机大分子对混凝影响的电动特征[J]. 环境科学学报, 1997, 17(4): 160 ~ 166.