

聚合氯化铝中 Al_b 形态去除腐殖酸的效果及机制研究

徐秀明¹, 王燕^{1, 2}, 高宝玉^{1*}, 许伟颖¹, 朱小彪¹

(1. 山东大学环境科学与工程学院, 济南 250100; 2. 山东大学化学与化工学院, 济南 250100)

摘要: Al_b 形态 $[Al_{12}AlO_4(OH)_{24}]^{7+}$ 是聚合氯化铝 (polyaluminium chloride, PAC) 水解-聚合作用中形成的一种粒度小、所带正电荷多、聚集程度高及分子量大的多核羟基配合物。本试验采用乙醇-丙酮混合沉淀法分离 PAC 溶液中各种铝形态, 提纯出 Al_b 形态 (Al_b 絮凝剂)。研究投加量、pH 及无机离子对 Al_b 絮凝剂处理腐殖酸模拟水样絮凝效果的影响, 并利用光散射颗粒分析仪 (PDA2000) 测定 Al_b 絮凝剂对腐殖酸絮凝过程中絮体的形成与增长过程的动态变化, 结合絮体的 Zeta 电位, 对 Al_b 絮凝剂的絮凝机制进行了初步探讨。结果表明, 当投加量为 4.3 ~ 6.3 mg/L、pH 值为 3.0 ~ 6.0 时, Al_b 絮凝剂处理腐殖酸模拟水样达到最佳絮凝效果; NH_4^+ 、 SiO_3^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 的存在明显抑制其絮凝性能。絮凝动力学过程和絮体 Zeta 电位表明, Al_b 絮凝剂在水处理中主要是通过电中和作用和吸附网捕卷扫作用共同起絮凝作用的。

关键词: 聚合氯化铝; Al_b 形态; 腐殖酸; 絮凝机制; 絮凝动力学

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)11-3064-07

Coagulation Performance and Mechanism of Al_b Species in Polyaluminum Chloride in Removing Humic Acid

XU Xiu-ming¹, WANG Yan^{1, 2}, GAO Bao-yu¹, XU Wei-ying¹, ZHU Xiao-biao¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Ji'nan 250100, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Ji'nan 250100, China)

Abstract: Al_b species $[Al_{12}AlO_4(OH)_{24}]^{7+}$ is multinuclear hydroxyl compound formed in PAC hydrolysis-polymerization process, with properties of small particle sizes, much positive charge, high aggregation degree and large molecular weight. Al_b species was purified from PAC containing high concentration of Al_b species using ethanol-acetone mixed precipitation method. The influence of dosage, pH and inorganic ions on humic acid removal from simulative water was studied by measuring zeta potential and UV_{254} . The PDA output (FI curve) was analyzed and the relationship between the parameters (S_1 , S_2 , H_1 , H_2) of FI curve and coagulation mechanism were studied at different Al_b dosage and pH. When the dosage was 4.3 to 6.3 $mg \cdot L^{-1}$ and pH was 3.0 to 6.0, the highest humic acid removal efficiency was obtained. The existence of NH_4^+ , SiO_3^{2-} and $H_2PO_4^-$ inhibits the coagulation performance. The results of coagulation kinetics and Zeta potential studies revealed that Al_b acted mainly by charge neutralization as well as adsorption bridge building in water treatment.

Key words: polyaluminium chloride; Al_b species; humic acid; coagulation mechanism; coagulation kinetics

近年来, 无机高分子絮凝剂聚合氯化铝 (PAC) 作为新型水处理剂, 在水处理中得到了越来越广泛的应用^[1~8]。有研究者认为 PAC 的主要成分 Al_{13} 形态或 Al_b 形态是 PAC 中的最佳凝聚-絮凝成分, 其含量可反映产品的有效性^[9]。目前, 国内外对 Al_b 形态的研究主要集中在 Al_b 形态的形成和转化机制^[10~12]、高 Al_b 含量的 PAC 制备方法和技术^[13, 14]、 Al_b 形态的分离提纯和鉴定方法等方面^[15~19], 对 Al_b 形态的絮凝效果和絮凝机制等方面的研究报道很少, 而且对无机高分子絮凝剂絮凝机制等方面的基础研究也大都只是基于对部分碱中和 $Al(III)$ 溶液的混凝行为的探究。其最终效能不可避免地由多种水解形态混合相互作用的结果^[20~23], 无法确切表现单一 Al_b 形态絮凝剂的絮凝行为及反应机制, 因此,

单一高纯 Al_b 形态絮凝剂在不同水质和混凝条件下絮凝行为及机制的研究迫在眉睫。

本试验采用腐殖酸 (humic acid, HA) 模拟水体中的天然有机物 (natural organic materials, NOM), 对实验预制的单一高纯 Al_b 形态的絮凝剂的絮凝性能进行深入研究, 并对 Al_b 絮凝剂的混凝机制进行了初步探讨, 以确定 Al_b 形态是不是 PAC 中的最佳凝聚-絮凝成分。

1 材料与方法

1.1 仪器及材料

收稿日期: 2007-11-08; 修订日期: 2007-12-25

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50678095)

作者简介: 徐秀明 (1983 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水处理技术, E-mail: xiumingxu0509@126.com

* 通讯联系人, E-mail: bygao@sdu.edu.cn

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、无水 Na_2CO_3 、盐酸、 NaOH 、腐殖酸 (FA)、乙二铵四乙酸钠 (EDTA)、7-碘-8-羟基喹啉-5-磺酸 (Ferron)、二甲酚橙、硝酸 (硝酸与去离子水体积比 1:10)、铝片 (纯度为 99.99%)、邻菲罗啉、醋酸钠,以上试剂均为分析纯级。

78-1A 型磁力搅拌器、MP200B 电子天平、pHS-2 型酸度计、UV-754 型紫外可见分光光度计、JS94H 型微电泳仪、DC-506 型六联变速搅拌机、DZKW-C 型电子恒温水浴锅, Photometric Dispersion Analyser (PDA2000)。

1.2 实验方法

1.2.1 固-固共混法制备 PAC

将 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和无水 Na_2CO_3 固体粉末分别研碎,按预定的碱化度 ($B = 2.0$, 其 OH^- 与 Al 总摩尔数的商值即称之为碱化度, Basicity) 充分混合,将混合粉末在 30 min 内缓慢加入到盛有 100 mL 去离子水、处于 80℃ 水浴中的反应器内。反应过程中强烈搅拌,直至反应结束溶液呈无色透明液体,制成预定 B 值的 PAC^[14]。将制备的产品置于冰箱中冷藏保存,静置熟化 24 h 后,进行形态与总铝浓度 (Al_T) 的测定与表征 (见表 1)。总铝的测定方法:采用 EDTA 络合滴定法测定总铝 (GB 15892-1995)。Al-Ferron 逐时络合比色法测定 PAC 中铝的形态分布^[21]。

表 1 分离所用 PAC 基本化学指标

Table 1 Characteristics of PAC

$\text{Al}_T/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{Al}_a/\%$	$\text{Al}_b/\%$	$\text{Al}_c/\%$
0.995	25.1	36.9	38
1.057	16.6	45.4	38
0.860	14.2	39.8	46.1

1.2.2 乙醇-丙酮沉淀法提纯 PAC 中 Al_b 形态

PAC 各形态组分在混合溶剂中溶解度不同 (分子量溶解度小),加入混合溶剂后,PAC 中各形态便会按照在混合溶剂中溶解度由小到大的顺序依次从溶液中析出,截取中间组分即为 Al_{13} 。具体方法见参考文献 [18]。在一定条件下,可以认为 $\text{Al}_b/\text{Al}_{13} \approx 1$ ^[22]。 Al_b 絮凝剂样品的基本指标列于表 2。

表 2 Al_b 絮凝剂基本化学指标

Table 2 Characteristics of different Al_b flocculants

$\text{Al}_T/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{Al}_a/\%$	$\text{Al}_b/\%$	$\text{Al}_c/\%$
0.020 8	4.70	95.30	0
0.020 5	3.10	96.20	0.70
0.205	3.70	95.10	1.20

1.2.3 腐殖酸模拟水样的制备

称取 1 g 腐殖酸,以少量去离子水调和,并加入一定量的 NaOH 调节溶液 pH,促进溶解,磁力搅拌 0.5 h 后定容到 1 L,配制成 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的模拟水样贮备液。混凝实验时,以去离子水调和,配成浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 腐殖酸模拟水样,波长为 254 nm 下的吸光度为 0.498。

1.2.4 混凝效果实验

于快速搅拌下 ($200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 向 500 mL 水样中加入一定量的絮凝剂 (以 Al_2O_3 计),3 min 后转入慢速搅拌 ($40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 10 min,静置沉降 15 min 后,取一定高度的上清液测定有关水质。

1.2.5 混凝动态试验

取配制好的 500 mL 腐殖酸模拟水样,搅拌程序与絮凝实验相同。在投加絮凝剂前直至反应结束后,水样及絮体一直通过管道连续不断的流过光电传感器,保持蠕动泵流速为 $15 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。整个反应过程中表示颗粒聚集状态变化的絮凝指数 (R) 值由记录仪连续记录。

典型的 FI (Flocculation Index) 曲线如图 1 所示,为了对整个混凝实验所有数据进行分析,从中选取了 4 个指标:上升和下降阶段的斜率 S_1 、 S_2 ,平衡和静置阶段的平均 FI 值 H_1 、 H_2 。通过曲线解析可确定 S_1 、 H_1 、 S_2 和 H_2 ,作为曲线的特征参数。 H_0 为 FI 初始值,多数情况下接近于 0。 H 和 S 为相对值,无一定量纲。

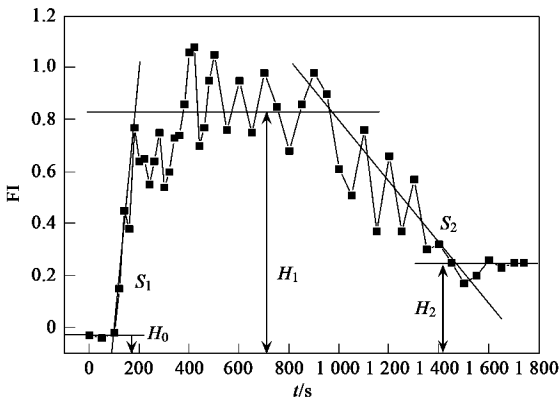


图 1 FI 曲线解析

Fig.1 Analysis of FI curve

上升阶段及沉降阶段的斜率代表着絮体的增长和沉降速度,用 S 表示,计算公式为:

$$S = \frac{\Delta R}{\Delta t} \tag{1}$$

一定时间内平衡阶段和静置阶段的平均 FI 值代表絮凝体最终成长尺寸,用 H 表示,计算公式为:

$$H = \frac{\sum_{i=1}^N (R_i \cdot t_i)}{\sum_{i=1}^N t_i} \tag{2}$$

式中, R 代表混凝指数, t 代表时间, N 代表记录点的个数.

2 结果与讨论

2.1 投加量对混凝的影响

在原水 pH 条件下, 考查投加量对 Al_3 絮凝剂混凝效果的影响, 结果如图 2.

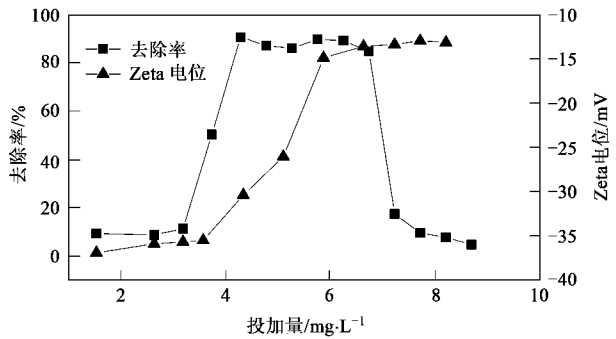


图 2 投药量对混凝的影响

Fig.2 Effect of coagulant dosages on coagulation

由图 2 可见, 投加量从 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $8.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Al_3 絮凝剂对腐殖酸模拟水样的去除效果经历先增加后减小的过程, 最佳去除率区域投加量范围为 $4.0 \sim 7.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时腐殖酸去除率为 $85.0\% \sim 95.0\%$, 当投加量不在此区域时, 混凝效果迅速降至 15.0% 左右. 由图 2 还可见, 投加量对 Zeta 电位的影响很大. 随着投加量的增加, Zeta 电位逐渐升高, 在投加量为 $6.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Zeta 电位达到最大值

-14.9 mV , 并逐渐趋于稳定, 但并没有达到等电点.

根据图 2 分析原因, 在体系的 Zeta 电位依然很低的情况下腐殖酸混凝效果逐渐升高, 并出现最佳混凝区域, 这说明, 电中和作用并不是影响 Al_3 形态对腐殖酸的去除的唯一因素, 在较低投加量范围内, Al_3 形态虽然带有大量的正电荷, 但其正电荷的量相对于溶液中的腐殖酸分子的负电性来说, 仍然是微乎其微的, 此时混凝效果的增强可能是其他混凝机制的作用. Al_3 形态高分子量的特性及特殊的分子结构^[24], 其与腐殖酸分子上羧基及酚羟基的吸附及网捕卷扫作用可能也是影响去除效果的原因. 这一推断也可以从投加量继续增加后 Zeta 电位的变化得到证实, Zeta 电位达到基本稳定后, 腐殖酸去除效果持续一段时间的较高水平, 此后随着投加量的继续增加而迅速降低, 可见, 电中和并不是唯一的作用机制; 另外本试验结果显示, 并不是在出现絮体电荷逆转时絮凝效果才降低, 这与有关文献中的论述并不一致^[25], 这可能与 Al_3 形态与腐殖酸分子间的吸附结合作用力有关, 其与体系中的 Al_3 形态的量之间的关系尚待却定.

2.2 不同投加量下 Al_3 絮凝动力学研究

在恒定 pH 条件下, 随着投加量的增加, 根据混凝体系的 FI 值变化曲线, 对其增长、平衡、沉降、静置各个阶段进行解析如图 3 所示, 其特征参数 S 、 H 随投加量呈现有规律的变化. S_1 、 S_2 反映了絮体的增长及沉降速度, S_1 值越大絮体增长越快, S_2 越大则絮体沉降速度越快, 沉降性能越好; H_1 反映了絮体增长达到稳定时的颗粒大小, H_1 值越大则絮体颗粒越大, 越利于沉降; 而 H_2 则反映了沉降结束后水体中残余的颗粒大小.

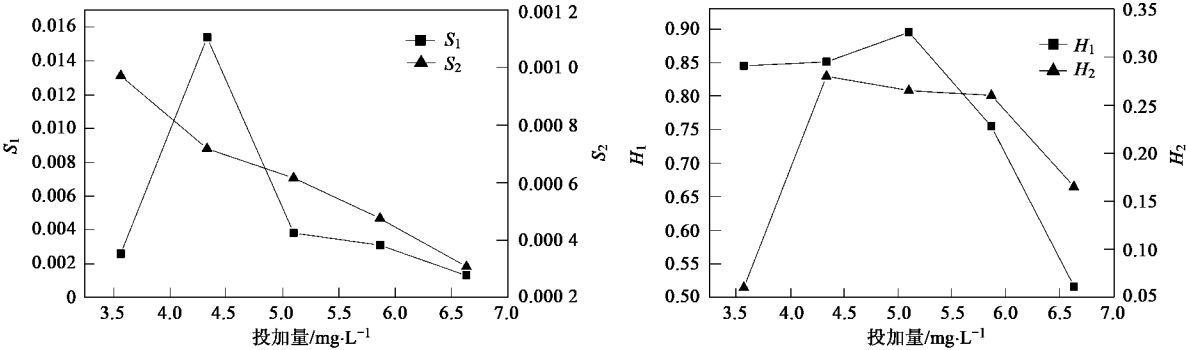


图 3 FI 特征参数与投加量之间的关系

Fig.3 Relation between FI parameters and coagulation doses

由图 3 可见, S_1 随投加量的变化呈现出先增加后降低的趋势, 在投加量为 $4.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时达到最快

增长速度;在所考察的投加量范围内, S_2 一直呈下降趋势;在投加量为 $3.6 \sim 5.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, H_1 差别不大,此后继续增加投加量, H_1 迅速下降; H_2 随着投加量的增加而不断增大,与 S_1 同步,在投加量为 $4.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时达到最大,随后在投加量位 $4.3 \sim 6.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时基本不变,此后又略有降低。

结合图 2 分析,在较低投加量下,絮凝剂投加量低,电中和作用不足以中和腐殖酸分子的大量负电荷,絮凝效果差,絮体增长慢。继续增加投加量时,絮体电荷逐渐增加,在投加量为 $4.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,去除率达到 90% 以上,而 Zeta 电位约为 -30 mV ,可见此范围内吸附电中和与吸附网捕卷扫作用 2 种机制同时作用,形成的絮体结构比较复杂,有吸附电中作用产生的高增长速度快沉降性能高密实性的絮体,也有吸附网捕卷扫作用产生的松散的絮体,混凝体系比较复杂,相应的混凝动力学参数差异性较大。在高投加量下,去除效果降低,而 Zeta 电位在 -14 mV 左右保持基本不变,高电中和作用不能实现高腐殖酸去除效果,这说明在此投加量范围内,吸附网捕起主要作用,此时絮体增长速度相对于吸附电中和作用时慢,形成的絮体结构松散,沉降速度慢,沉降效果差,静置阶段的 H_2 低。

可见,电中和为主要作用机制时,絮体增长速度快,形成的絮体密实,易于沉降,絮凝后水体中残余的颗粒细小;吸附网捕为主要作用机制时,絮体的增长速度慢,形成的絮体结构松散,沉降速度慢,水体中残余的颗粒多为松散的、难以沉降的大颗粒;当两者同时发挥作用时,两者相辅相成,电中和脱稳降低絮体间的电荷斥力,吸附网捕作用卷扫腐殖酸分子形成复杂体系,相应的混凝动力学参数差异性较大。

2.3 pH 对混凝的影响

Al_b 絮凝剂去除腐殖酸的混凝效果受 pH 影响较大。由图 4 可见,相同投加量下,相对于碱性条件,酸性条件时腐殖酸去除效果好,去除率在 80.0% 以上。pH 在 $2.0 \sim 3.0$ 时,混凝效果相对于 $3.0 < \text{pH} < 6.0$ 条件下略有降低;pH 继续升高,絮体电荷由正变为负,到 pH 为 6.0 时,絮体的电荷已达到 -29.7 mV ,在此变化过程中,腐殖酸的去除效果一直很好,去除率在 80.0% 以上。当 $\text{pH} > 6.0$ 时,去除率迅速降低至 10.0% 以下,此时絮体的电荷降低至 -30.0 mV 以下。

根据图 4 从以下 2 个方面进行分析:①pH 值影响絮凝剂在水溶液中的水解聚合行为,导致 Al_b 形

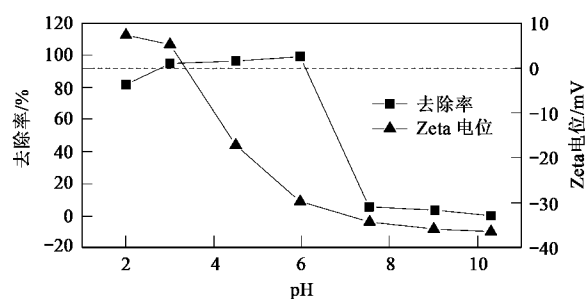


图 4 pH 对混凝的影响

Fig. 4 Effect of pH on coagulation

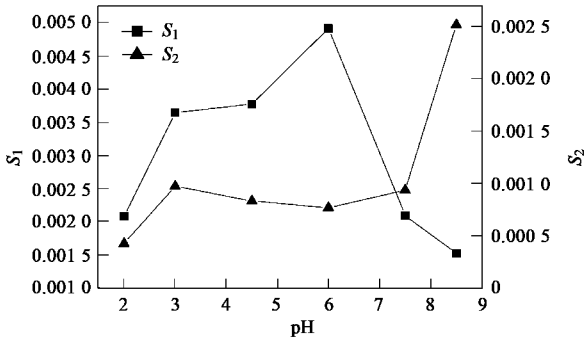
态发生变化。酸性条件下 Al_b 形态比较稳定^[24],保持其原有高正电荷、高分子量形态,充分发挥其电中和脱稳及吸附网捕卷扫作用,混凝去除腐殖酸分子;碱性条件下, Al_b 形态不可避免的发生部分水解,生成 $Al(OH)_{3(s)}$,其尚存的电中和能力使带负电荷的腐殖酸分子脱稳,并通过 $Al(OH)_{3(s)}$ 网捕卷扫沉降去除;强碱性条件下, Al_b 形态完全转化为 $Al(OH)_{3(s)}$,缺少电中和脱稳作用,腐殖酸分子无法与 $Al(OH)_{3(s)}$ 结合,混凝效果迅速下降。②pH 值影响腐殖酸的电离行为。腐殖酸是两性聚电解质,带电基团多,强酸性条件(pH 为 $2.0 \sim 3.0$)下,腐殖酸的氢离子很难电离^[26, 27],只有很少量的氢离子释放出来,与带正电荷的 Al_b 絮凝剂电荷斥力大,混凝效果相对于弱酸性条件下低。

pH 继续升高(pH 为 $3.0 \sim 6.0$)后,腐殖酸分子电离作用加强,释放大量的氢离子, Al_b 絮凝剂主要发挥电中和作用与腐殖酸分子结合,Zeta 电位则逐渐达到等电点,混凝效果达到最佳,继而, pH 继续升高,腐殖酸分子电离加强,产生大量的负电性的羧基和酚羟基,于是絮体渐渐显负电性,但此时预制的 Al_b 絮凝剂则是由高正电荷 Al_b 聚集体叠加的网状絮体颗粒,吸附电中和及吸附网捕作用依然发挥优势作用,宏观表现就是混凝效果依然很高,保持在 80.0% 以上。

当 pH 值由 6.0 升至 7.5 时,去除率迅速下降,由 99.3% 下降到 5.4%。这是因为腐殖酸的官能团羧酸和酚羟基在碱性条件下大量电离,使得腐殖酸分子带有大量的负电荷,必须消耗大量的 Al_b 絮凝剂与其发生电中和作用,才能达到与酸性条件下同等的混凝效果;而在絮凝剂投加量一定的条件下,得到的结果便是混凝效果下降。

可见,不同 pH 条件下, Al_b 絮凝剂形态不同而导致的电中和及网捕卷扫能力的差异,以及腐殖酸

分子电离程度不同导致其与 Al_b 絮凝剂结合能力不同的双重作用下, pH 值对 Al_b 的混凝效果有很大的影响.



2.4 不同 pH 下 Al_b 絮凝动力学研究

固定 Al_b 絮凝剂投加量,测定体系的 FI 值随 pH 值的变化,如图 5 所示.

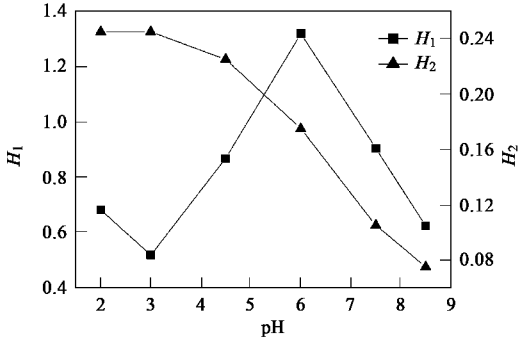


图 5 FI 特征参数与 pH 之间的关系
Fig.5 Relation between FI parameters and pH

由图 5 可见,随着 pH 的升高, S_1 先增大后减小,在 pH 为 6.0 时达到最大值; S_2 在 $\text{pH} < 3.0$ 时随 pH 的升高而增大,当 $3.0 < \text{pH} < 6.0$ 时保持基本稳定,当 $\text{pH} > 6.0$ 时,随 pH 的升高而升高;在 $\text{pH} < 3.0$ 时 H_1 逐渐降低,此后随着 pH 的升高, H_1 先增大后减小,在 pH 为 6.0 时达到最大值;而在所考察的整个 pH 区域内 H_2 呈下降趋势.

体系的 S_1 、 H_1 和 H_2 都逐渐降低, S_2 则在 $\text{pH} > 7.5$ 时逐渐升高.当 $\text{pH} > 6.0$ 时,一方面腐殖酸分子电离加强,要求更多的絮凝剂与其电中和才能达到较好的絮凝效果,另一方面,絮凝剂在碱性条件下水解加剧,生成大量电中和能力差的 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 导致混凝效果下降,此时电中和不再发挥主要作用,吸附网捕作用成为主要的作用机制.此时,絮体增长速度变缓,没有足够的电中和发生以消除腐殖酸分子之间的电荷斥力作为先导,网捕卷扫作用难以实现.

结合图 4 可知,强酸性条件下($\text{pH} < 3.0$),腐殖酸分子的氢离子电离程度低,与絮凝剂的电中和结合力弱,主要通过吸附网捕作用结合成絮体,絮体生成速度相对于电中和作用时慢,形成的絮体颗粒大,结构松散,颗粒的大小差异大,絮凝效果相对 $3.0 < \text{pH} < 6.0$ 时低一些.当 $3.0 < \text{pH} < 6.0$ 时,达到去除腐殖酸的最佳 pH 区域,吸附电中和发挥主要作用,同时存在网捕卷扫作用,高正电荷 Al_b 聚集体叠加成网状絮体,絮体生成速度快,颗粒大,沉降性能好,混凝后水体的残余颗粒物小,出水水质好.当 $\text{pH} > 6.0$ 时,腐殖酸的去除率迅速降低,当 $\text{pH} > 7.5$ 时,效果已经降至 10.0% 以下,随着 pH 值的升高,混凝

可见,在不同 pH 值条件下,凝聚絮凝过程中存在不同的作用机制,形成不同粒径的絮集物颗粒,导致凝聚絮凝和沉降速度差别大.

2.5 离子对 Al_b 絮凝剂去除效果及 Zeta 电位的影响

天然水体中通常含有各种无机盐,这些无机盐的存在将影响混凝剂的处理效果^[28].采用各种无机盐来考察不同的阴阳离子对 Al_b 絮凝剂处理腐殖酸模拟水样的混凝性能.天然水体中常见的离子及其浓度^[29]列于表 3.

表 3 天然水中不同离子的浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
Table 3 Concentration of ions in ground water/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

离子	NH_4^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	CO_3^{2-}	SiO_3^{2-}
浓度	0~1	0.7~25	0.5~100	0.4~6	0.002~120	1~35	0.002~1.8	0.2~40	0.006~19	0~200	1~30

实验中,除 NH_4^+ 为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 外,取各种阳离子浓度均为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,取所有阴离子浓度为 $3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

影响.水体中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对混凝效果影响不大,腐殖酸去除率均在 85.0%~90.0%.而 Na^+ 、 K^+ 则对混凝效果有一定的抑制作用,去除率降低到 70.0%~75.0%. NH_4^+ 的加入明显对混凝有抑制作用,腐

由图 6 可以看出,阳离子对混凝效果有一定的

殖酸去除率下降至 27.3%。同时对比 Zeta 电位可以发现,除了 NH_4^+ 的加入导致絮体 Zeta 电位略有降低外,其他离子的加入均可以提高 Zeta 电位。

由图 7 可以看出,阴离子对混凝效果有一定的影响。当水体中有 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 存在时, Al_b 混凝效果未发生显著变化,腐殖酸去除率均在 90.0% 左右。而 Cl^- 、 HCO_3^- 则对混凝效果有一定的抑制作用,去除率降低到 80.0% ~ 85.0%。 NO_3^- 对混凝有明显抑制作用,腐殖酸去除率下降至 66.9%。 SiO_3^{2-} 、 HPO_4^{2-} 则显著抑制混凝效果, SiO_3^{2-} 甚至使去除率降低到 0.8%。同时对比 Zeta 电位可以发现,各种阴离子的加入均不同程度的降低絮体的 Zeta 电位,导致混凝效果最差的 SiO_3^{2-} 甚至将 Zeta 电位降低到 -46.5 mV。

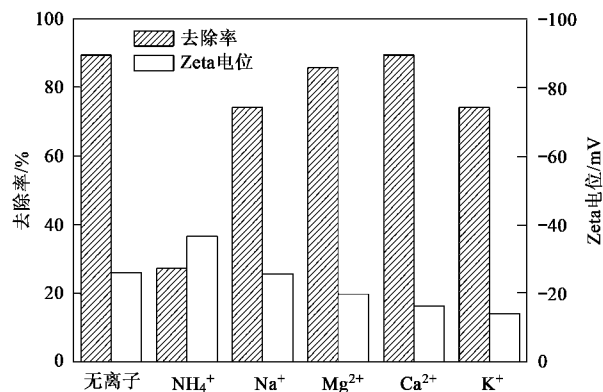


图 6 阳离子对混凝效果及 Zeta 电位的影响

Fig. 6 Effect of cations on coagulation

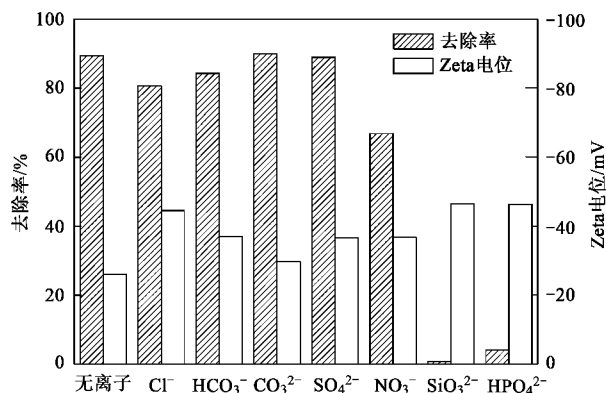


图 7 阴离子对混凝效果及 Zeta 电位的影响

Fig. 7 Effect of anions on coagulation

3 结论

(1)当投加量为 $4.3 \sim 6.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 值为 3.0

~6.0 时, Al_b 絮凝剂达到最佳混凝效果。加入各种无机离子对混凝效果有一定的影响, NH_4^+ 、 SiO_3^{2-} 、 HPO_4^{2-} 的存在明显抑制混凝性能。

(2)混凝过程中絮体的絮凝指数(FI)变化曲线及其特征参数,受絮凝剂投药量及 pH 的影响很大,其变化情况与胶体稳定情况(Zeta 电位)及混凝效果(去除率)具有很好的相关性。

(3) Al_b 絮凝剂在处理腐殖酸模拟水样中,电中和和吸附网捕卷扫作用是共同起混凝作用的。只是不同的混凝条件下,某种机制处于主要地位。

参考文献:

- [1] 栾兆坤,汤鸿霄.我国无机高分子絮凝剂产业发展现状与规划[J].工业水处理, 2000, 20(11):1-6.
- [2] 陈静,栾兆坤,何绪文.铝矿赤泥强化聚合氯化铝混凝除磷试验研究[J].环境化学, 2007, 26(5):638-641.
- [3] 陈静,何绪文,张书武,等.聚合氯化铝絮凝剂深度除磷实验研究[J].环境工程学报, 2007, 1(8):31-34.
- [4] 施周,王仕汇,罗岳平,等.联用聚合氯化铝和高岭土去除小球藻的试验研究[J].净水技术, 2007, 26(3):32-36.
- [5] 罗岳平,施周,王仕汇,等.用粘土作助凝剂提高聚合氯化铝除藻效果的研究[J].中国给水排水, 2007, 23(17): 61-65.
- [6] 吴云生,章北平,陆谢娟,等.低温生活污水强化混凝试验[J].水处理技术, 2007, 33(1): 54-57.
- [7] 刘秉涛,姜渊知,徐菲.聚合氯化铝/壳聚糖复合絮凝剂在活性污泥中的调理作用[J].环境化学, 2007, 26(1):42-45.
- [8] 张剑,吴锐彬.聚合氯化铝对高岭土混凝的特性研究[J].净水技术, 2006, 25(6):38-42.
- [9] Parthasarathy N, Buffle J. Study of polymeric aluminum (III) hydroxide solutions for application in waste water treatment: properties of the polymer and optimal conditions for preparation[J]. Water Research, 1985, 19(1):25-36.
- [10] 宁寻安,李润生,温攻茂.聚合氯化铝中 Al_b 和 Al_{13} 的形态分布规律[J].环境化学, 2007, 26(3):352-356.
- [11] 陈朝阳,栾兆坤,张忠国,等.总铝浓度对纳米 Al_{13} 向 Al_{30} 形态转化的影响[J].科学通报, 2005, 50(14):1445-1449.
- [12] 刘会娟,李大鹏,曲久辉,等.电解制备聚合铝过程中 Al_b 形态生成条件研究[J].环境科学学报, 2001, 21(4):411-415.
- [13] 彭跃莲,刘忠洲.超滤膜的一种新用途——制备聚合氯化铝絮凝剂[J].膜科学与技术, 2001, 21(3):37-41.
- [14] 高宝玉,张子健,马建伟,等.固固共混法制备聚合氯化铝混凝剂[J].环境化学, 2005, 24(5):569-576.
- [15] 初永宝,高宝玉,岳钦艳,等.聚合氯化铝中纳米 Al_{13} 的层析法分离及其水解过程研究[J].环境化学, 2007, 26(4):425-429.
- [16] 初永宝,高宝玉,岳钦艳,等.凝胶色谱法分离聚合氯化铝中 Al_{13} 形态的特性研究[J].中国科学 B 辑化学, 2005, 35(5):385-389.
- [17] 李国红,石宝友,王东升,等.化学沉淀分离-置换法提纯 Al_{13} 的工艺研究[J].环境科学, 2007, 28(2):352-357.
- [18] 赵华章,栾兆坤,杜轶,等. Al_{13} 形态的分离纯化与表征[J].高

等化学学报, 2002, **23**(5): 751-755.

[19] 孙忠,赵海东,杨秀双,等.“类龟式” Al_{13} 盐酸盐的制备及絮凝性能[J].环境化学, 2007, **26**(1): 31-34.

[20] Yan M Q, Wang D S, Qu J H, *et al.* Relative importance of hydrolyzed $\text{Al}(\text{III})$ species (Al_a , Al_b , and Al_c) during coagulation with polyaluminum chloride: A case study with the typical micro-polluted source waters[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, **316**(2): 482-489.

[21] 冯利,栾兆坤,汤鸿霄.铝的水解聚合形态分析方法研究[J].环境化学, 1993, **9**(5):373-378.

[22] 汤鸿霄,栾兆坤.聚合氯化铝与传统混凝剂的凝聚——絮凝行为差异[J],环境化学, 1997, **16**(6): 497-505.

[23] 董申伟,李明玉,陈伟红,等.聚合氯化铝的盐基度与混凝性能关系研究[J].工业水处理, 2007, **27**(2):53-56.

[24] Wang M, Muhammed M. Novel synthesis of Al_{13} -cluster based alumina materials [J]. Nanostructures Materials, 1999, **11**(8): 1219-1229.

[25] 赵华章,王红宇,栾兆坤.高 Al_b 聚合氯化铝的混凝性能与机理研究[J].中国给排水, 2006, **22**(23): 30-34.

[26] Gregor J E, Nokes C J, Fenton E. Optimising natural organic matter removal from low turbidity waters by controlled pH adjustment of aluminium coagulation [J]. Water Research. 1997, **31**(12): 2949-2958.

[27] Duan J M, Wang J H, Graham N, *et al.* Coagulation of humic acid by aluminium sulphate in saline water conditions[J]. Desalination, 2002, **150** (1): 1-14.

[28] Divakaran R, Pillai V N S. Flocculation of kaolinite suspensions in water by chitosan[J]. Water Research, 2001, **35**(16):3904-3908.

[29] 黄进.天然水中典型阴离子对芬顿反应的影响[J].化学工程师, 2004, **108**(9):3-6.

《环境科学》再获“百种中国杰出学术期刊”称号

2007 年 11 月 15 日,中国科学技术信息研究所在中国科技论文统计结果发布会上公布了 2006 年“百种中国杰出学术期刊”评选结果.《环境科学》再次荣获“百种中国杰出学术期刊”的称号,这也是《环境科学》连续 6 次获此殊荣.

“百种中国杰出学术期刊”是根据中国科技学术期刊综合评价指标体系进行评定.该体系利用总被引频次、影响因子、基金论文比、他引总引比等多个文献计量学指标进行统计分析,对期刊分学科进行评比,其评价结果客观公正,为我国科技界公认,并具有广泛影响.