

技术总结

腐殖酸—铝盐共聚络合反应特性

金鹏康, 王晓昌

(西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西西安 710055)

摘要: 通过荧光检测法分析了不同 pH 条件下铝离子与腐殖酸分子的结合情况, 结果表明弱酸性(pH = 5)条件下铝离子与腐殖酸的结合具有共聚络合反应的特征, 而中性(pH = 7)条件下铝盐主要发生自身水解, 只有在水解产物浓度较高时才发生对腐殖酸的网扫絮凝作用。将腐殖酸的官能团按与铝离子具有同一反应速率的“点位”来归类, 建立了多点位连续分布模型, 模型分析进一步说明了弱酸性条件有利于腐殖酸与铝盐的共聚络合反应。

关键词: 腐殖酸; 共聚络合; 多点位连续分布模型

中图分类号: TU991.2 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000 - 4602(2004)01 - 0040 - 04

腐殖酸混凝通常伴随着复杂的化学反应过程, 这一过程受 pH 值的影响很大, 大量研究表明弱酸性是腐殖酸混凝的最佳条件^[1,2], 在该条件下, 作为混凝剂的金属盐与腐殖酸大分子之间发生共聚络合反应是腐殖酸混凝的主要机理。一些研究表明, 腐殖酸与金属盐的共聚络合作用主要发生在羧基和酚基^[3], 而羧基、羟基在腐殖酸分子上的部位也影响腐殖酸分子与金属离子的反应速度, 例如长链烃上的羧基与苯环上的羧基与金属离子的反应速度会大不相同, 因此笼统地以官能团种类来分析反应速度往往会带来一些弊端。但是, 由于腐殖酸分子的多样性和分子构造的复杂性, 加之分析手段上的限制, 迄今为止, 人们还很难定量分析腐殖酸与金属盐的共聚络合反应, 多数研究仍借助于定性分析或机理推测的方法, 这就影响了混凝过程研究的深度和精确度。

为了定量地分析腐殖酸与金属盐的共聚络合反应特性, 以硫酸铝为混凝剂, 在 pH = 4 ~ 9 的范围内进行腐殖酸混凝试验, 并借助荧光检测法(Fluorescence technique)定量测定在典型的弱酸性(pH = 5.0)和中性(pH = 7.0)条件下与腐殖酸发生络合的

铝离子浓度。

1 试验方法

1.1 原水配制

原水用西安附近湖泊底泥中提取出来的腐殖酸加水配制。底泥经 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液溶解 24 h, 取上清液于 HCl 溶液(调节 pH < 1)中沉淀, 所得沉淀物即为腐殖酸。将提取出的腐殖酸在碱性条件下溶解并用 0.45 μm 滤膜过滤以保证水中有机物成分为溶解性有机物, 再将水样调节到 TOC 浓度为 10 mg/L 左右, 并加入 10 mg/L 的 NaHCO₃ 调节水样的碱度。

1.2 混凝操作条件

混凝剂为硫酸铝[Al₂(SO₄)₃·18H₂O], 混凝罐边长为 10 cm, 高为 15 cm, 水体体积为 800 mL。混凝操作标准条件为: 先快速搅拌(200 r/min) 1 min, 再慢速搅拌(20 r/min) 30 min, 静沉 60 min, 混凝温度为(25 ± 1)℃, 混凝后水样的 pH 值控制在设定值的 ±0.05 范围内。

1.3 分析方法

TOC: 静沉后取样, 采用日本岛津 TOC - 5000A 分析。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50278076); 陕西省自然科学基金资助项目(2002E215)

DOC:取样后经过 0.45 μm 滤膜过滤,再进行总有机碳分析即得溶解性有机碳。

UV_{254} :经过 0.45 μm 滤膜过滤前后的水样,分别通过 751G 型分光光度计测定 254 nm 波长下的紫外消光度。

荧光分析: 向 $\text{pH}=5.0$ 和 7.0 的 $1.00 \mu\text{mol/L}$ 的桑色素($\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$)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(激发波长为 420 nm,发射波长为 510 nm); 分别向 $\text{pH}=5.0$ 和 7.0 的 $1.00 \mu\text{mol/L}$ 的桑色素溶液中加入 TOC 浓度为 10 mg/L 的腐殖酸,并加入相同体积的硫酸铝,按照上述混凝操作条件进行混凝试验,静沉 60 min 后在同样条件下测定荧光吸收度(腐殖酸与铝盐的结合没有荧光吸收,而且腐殖酸与桑色素之间也不发生反应); 根据二者的荧光吸收度的差值计算未与腐殖酸结合的自由铝浓度以及与腐殖酸结合的铝浓度。

2 结果与讨论

2.1 不同 pH 条件下的等去除率曲线

图 1、2 分别为不同 pH 值、投加不同浓度的硫酸铝时,以 UV_{254} 以及 TOC 为指标的腐殖酸等去除率曲线。

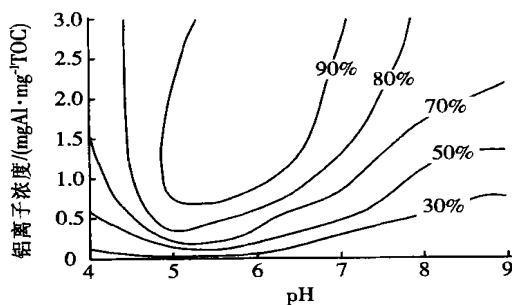


图 1 以 UV_{254} 为指标的腐殖酸等去除率曲线

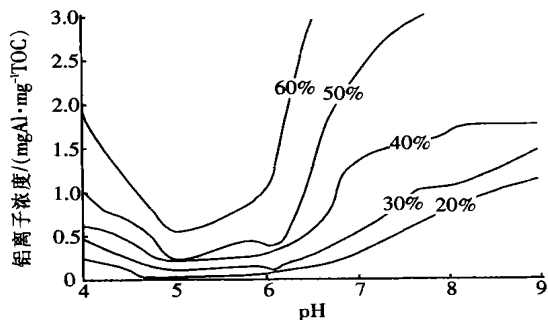


图 2 以 TOC 为指标的腐殖酸等去除率曲线

在图 1、2 可以看到,腐殖酸混凝效果受 pH 值的影响非常显著,在以硫酸铝为混凝剂的情况下, $\text{pH}=5$ 是混凝的最佳条件。pH 低于或高于 5 时也能达到一定的 UV_{254} 或 TOC 去除率,但所需的铝盐投量明显增大,如当 $\text{pH}=7$ 时 UV_{254} 去除率达到 80 % 的铝盐投量是 $\text{pH}=5$ 时的 3.5 倍, TOC 去除率达到 50 % 的铝盐投量则是 $\text{pH}=5$ 时的 8 倍。

2.2 荧光检测法分析结果

在弱酸性条件($\text{pH}=5$)和中性条件($\text{pH}=7$)下,通过荧光检测法定量分析了腐殖酸与铝盐之间的结合形态,按图 3 的形式表示为铝离子投量与水中未与腐殖酸反应的残余铝离子浓度间的关系。在 $\text{pH}=7$ 的条件下,铝离子与腐殖酸的结合情况随总投量而异,低投量时铝离子几乎不与腐殖酸发生反应而残存在水中(图 3 中虚线部分),当铝的投量增大后($>0.1 \mu\text{mol/L}$),水中残余的铝离子浓度迅速下降,表明大量的铝离子与腐殖酸结合。然而在 $\text{pH}=5$ 的条件下,水中残余铝离子浓度几乎与总投量保持线性关系(图 3 中的粗实线),说明与腐殖酸发生反应的铝离子浓度一直与总投量保持一定比例。根据直线的斜率可推算出未与腐殖酸发生反应而残余在水中的铝离子大约占总投量的 10 %。

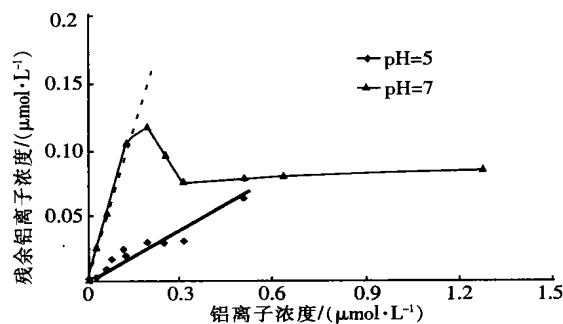


图 3 铝离子投量与水中残余铝离子浓度间的关系

图 3 也表征了腐殖酸分子和铝离子的化学反应特性。铝盐投入水中后将同时发生两种化学反应:铝离子与水中氢氧根离子之间的水解反应(Hydrolysis)及铝离子与腐殖酸之间的共聚络合反应(Co-precipitation),两种反应都受水的 pH 值制约,并发生对铝离子的竞争。在 $\text{pH}=5$ 的条件下,显然铝离子与腐殖酸之间的共聚络合反应占绝对优势(90 % 左右的铝离子与腐殖酸结合),而且水中残余铝离子浓度一直与铝离子总投量呈线性关系。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 $0.1 \mu\text{mol/L}$ 之后才发生与腐殖酸的结合,而这种结合显然有别于共聚络合反应,属于氢氧化铝沉淀物对腐殖酸分子的吸附和网扫絮凝(Adsorption and Sweep Flocculation)。

3 多点位连续分布模型分析

腐殖酸是一类结构复杂的混合物,它与铝离子之间的反应发生在所含的官能团部位上,其中羧基和羟基最易与铝离子反应,可将这些能与腐殖酸反应结合的官能团称之为“结合点位”(Binding Sites)。腐殖酸与铝离子的反应速率往往受这些官能团在腐殖酸分子上所处位置的影响,即不同点位上反应速率有可能不同。因此根据反应速率的差异,可以将具有同一反应速率的点位归为一类,从而可建立以反应速率为基准的分布模型,称之为腐殖酸与铝盐的多点位连续分布模型^[4](Continuous Multiligand Distribution Model)。

设腐殖酸与铝离子之间的反应具有如下化学平衡关系(忽略反应物的电荷):



$$K'_i = \frac{[\text{Al} - \text{L}_i]}{[\text{Al}][\text{L}_i^f]} \quad (2)$$

式中 K'_i ——条件平衡常数

$[\text{Al}]$ ——水中未与腐殖酸结合的铝离子浓度

$[\text{Al} - \text{L}_i]$ ——铝离子与腐殖酸在 i 型结合点上结合生成的络合物浓度

$[\text{L}_i^f]$ ——未与铝离子发生反应的点位浓度

对于腐殖酸的所有点位,可写出:

$$K'_i = \frac{[\text{Al} - \text{L}_i]}{[\text{Al}][\text{L}_i^f]} \quad (3)$$

式中 $[\text{Al} - \text{L}]$ ——铝离子与腐殖酸所有点位结合的生成物浓度

$[\text{L}_T^f]$ ——未与铝离子发生反应的所有点位总数

并非所有的腐殖酸分子都能与铝离子发生反应,因此设腐殖酸能够与铝离子发生反应的最大比例为 δ , 水中有机的总量为 $[\text{DOC}]$, 则腐殖酸的总点位总数 $L_T = [\text{DOC}]\delta$, 式(3)可变换为:

$$K' = \frac{[\text{Al} - \text{L}]}{[\text{Al}]([\text{DOC}]\delta - [\text{Al} - \text{L}])} \quad (4)$$

另一方面,腐殖酸与铝离子的络合反应速率系数 K 可用下式表示:

$$K = [\text{Al} - \text{L}] / [\text{Al}][\text{DOC}] \quad (5)$$

由式(4)、(5)可写出:

$$K = K\delta - K \frac{[\text{Al} - \text{L}]}{[\text{DOC}]} \quad (6)$$

设 L_B 为腐殖酸与铝盐结合的点位总数,则式(6)

中 $\frac{[\text{Al} - \text{L}]}{[\text{DOC}]}$ 相当于 $\frac{L_B}{L_T}$, δ 为腐殖酸的最大去除率,根据试验结果,可取 $\delta = 0.6$ (DOC 最大去除率)。对两种 pH 条件下的 K 值进行计算和数据处理,给出具有一定步长的 $\frac{[\text{Al} - \text{L}]}{[\text{DOC}]}$ 值,可以得到一组 K 和 $\frac{L_B}{L_T}$ 值,将结果绘于正态坐标系,可得到下式和图 4 所示的正态分布曲线。

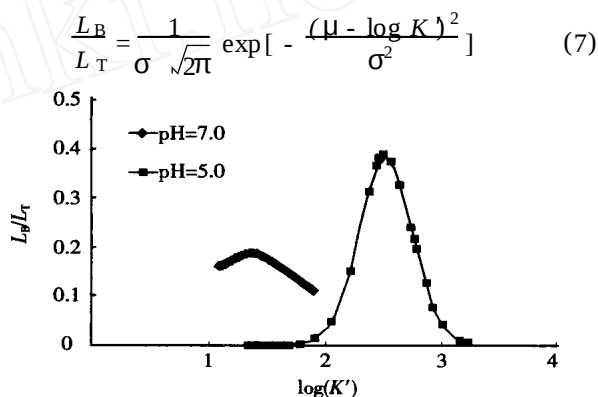


图 4 腐殖酸的多点位连续分布曲线

如图 4 所示,在 $\text{pH} = 5$ 的条件下,腐殖酸与铝离子的条件平衡常数比 $\text{pH} = 7$ 的高出一个多数量级(前者中值为 $10^{2.61}$,后者中值为 $10^{1.48}$),这从理论上进一步说明了 $\text{pH} = 5$ 的弱酸性条件有利于腐殖酸与铝离子发生共聚络合反应,在较小的铝盐投量下即可达到最大去除效果。

4 结论

运用荧光检测法分析了两种 pH 值条件下铝离子与腐殖酸分子的结合情况,结果表明,当 $\text{pH} = 5$ 时 90% 的铝离子与腐殖酸发生结合,且该比例不随铝离子投量而变;而当 $\text{pH} = 7$ 时,铝离子起初几乎不与腐殖酸发生反应,仅在铝离子投量较高时才与腐殖酸结合。

将腐殖酸的官能团按与铝离子具有同一反应速率的“点位”来归类,建立了多点位连续分布模型,模型分析结果表明,腐殖酸与铝离子反应的条件平衡常数可用正态分布来描述。在 $\text{pH} = 5$ 的条件下,该平衡常数比 $\text{pH} = 7$ 的高出一个多数量级。

$\text{pH} = 5$ 的弱酸性条件有利于腐殖酸与铝离

子发生共聚络合反应,在较小铝盐投量下即可达到最大去除效果;而 $pH=7$ 的中性条件下铝盐主要发生自身水解反应,只有在水解产物浓度较高时才发生对腐殖酸的网扫絮凝作用。

参考文献:

- [1] Edwards M. Predicting DOC removal during enhanced coagulation[J]. AWWA, 1997, 89(5): 78 - 80.
- [2] 金鹏康, 王晓昌. 腐殖酸絮凝体的形态学特征和混凝化学条件[J]. 环境科学学报, 2001, 21(增刊): 23 - 25.
- [3] Browne B A, Driscoll C T. pH - dependent binding of alu-

minum by a fulvic acid[J]. Environmental Science and Technology, 1993, 27(5): 915 - 918.

- [4] Grimm D M. Continuous multiligand distribution model used to predict the stability constant of Cu(II) metal complexation with humic material from fluorescence quenching data[J]. Environmental Science and Technology, 1991, 25(8): 1427 - 1430.

电话: (029) 2202729 (H) 2205299 (O)

E-mail: pkjin@hotmail.com

收稿日期: 2003 - 05 - 09

技术交流

负压引水罐 + 滤网——纺织印染废水提升的新方法

纺织印染废水处理中对污物的截留是不容忽视的环节。由于磨毛等工序会造成很多细小的纤维脱落,即使在调节池前设两道格栅,仍会有相当数量的细小纤维进入调节池。由于纺织印染过程中普遍采用碱减量等工序,使废水呈碱性,废水经泵提升进入管道后,其中的纤维会随碱垢附着在管道内壁,导致废水流量减少,严重时只好逐段拆除管道进行清理。

对于纺织印染废水的提升,常用的底阀由于水中污物的存在,实际上无法正常启闭,废水处理站也就不可能正常运行。传统设计中多数采用无堵塞潜污泵(可将小的杂物随水流输送),但它不能解决管道内壁结垢及纤维附着的问题,且泵体长期处于腐蚀性很强的水中,故障率必然很高,而一旦出现故障,泵体要与上方管道一同从池内拉出,不仅工作量大,而且会造成废水处理站较长时间停运,从而给正常生产带来影响。由于这一问题常出现在调试阶段以后,故未能引起设计者的广泛重视。

笔者在实践中采用负压引水罐 + 滤网的方法,较好地解决了这一问题。装置示意图见图1。

工作原理:泵启动前,先打开注水管和溢流管阀门向引水罐注水。随注水水位升高逐渐将罐体和泵体内的空气排出。当溢流管口有水流出时将注水管

和溢流管的阀门关闭。泵启动后抽吸水罐的贮水,使液面下降达到一定负压后,将吸水管下的水不断地抽吸上来,经滤网截留污物后,进入泵的进水管,从而保证水泵的正常工作。设计时溢流管口位置应略低于吸水管上端管口。溢流管的作用是排气和观察注水是否已满。在注水管和溢流管上均应设置气密性阀门。滤网采用不锈钢薄板卷成筒状,上端封闭焊一把手,筒身打满小孔($\Phi 3$ mm)。为方便抽出滤网清理,罐体设计成整体式焊接加盖法兰封口,既减少了吸水管上方的空气容积,又减少了拆卸工作量,同时缩小了泄漏圆周。

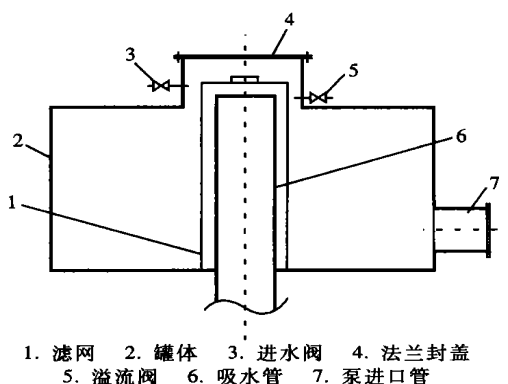


图1 负压引水罐 + 滤网装置示意图

(扬州华源有限公司 任利国 供稿)