

荧光淬灭法探讨三氯化铁与腐殖酸的混凝机理

万俊力¹, 金鹏康², 王晓昌²

(1. 长沙理工大学 水利工程学院, 湖南 长沙 410076; 2 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055)

摘要: 运用荧光检测和光散射颗粒分析仪 (PDA) 在线监测技术对 FeCl_3 与腐殖酸的混凝机理进行研究。结果表明, FeCl_3 投量的增加可使混凝去除腐殖酸的有效 pH 范围由弱酸性变成中性; 在弱酸性条件下, FeCl_3 的水解产物主要为带正电荷的低、中聚合形态, 吸附电中和以及共聚络合作用是 FeCl_3 与腐殖酸的主要混凝机理; 在中性条件下, FeCl_3 的水解离子和腐殖酸的主要官能团之间的络合作用与水解反应存在竞争, 因此, FeCl_3 的水解产物对腐殖酸分子的吸附电中和及络合作用无法有效去除腐殖酸, 而是通过氢氧化铁沉淀物对腐殖酸的吸附和网扫作用达到这一目的。

关键词: 腐殖酸; 三氯化铁; 水解; 络合

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2010)23-0076-04

Study on Coagulation Mechanism of Ferric Chloride with Humic Acids Using Fluorescence Quenching Method

WAN Jun-li, JIN Peng-kang², WANG Xiao-chang²

(1 School of Hydraulic Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410076, China; 2 School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract The fluorescence quenching method and photometric dispersion analyzer (PDA) were used to study the coagulation mechanism of humic acids (HAs) with ferric chloride. The results show that when the dosage of ferric chloride increases, the effective pH range for HAs removal changes from weak acid to neutral. At the weak acid pH, the hydrolysate of ferric chloride is mainly low and middle molecular metallic polymer with positive electrical charge, and the coagulation of HAs with ferric chloride is mainly due to adsorption/charge-neutralization and complexation. At the neutral pH, the complexation and the hydrolysis are the two competitive reactions happened between hydroxide ions in ferric chloride solution and the functional groups of HAs. Therefore, the removal of HAs is not caused by complexation between ferric chloride and HAs or adsorbing onto the iron hydroxide resulted from ferric chloride hydrolysis, but through the adsorbing and sweep flocculating onto the precipitated iron hydroxides resulted from ferric chloride hydrolysis.

Key words humic acids; ferric chloride; hydrolysis; complexation

由于腐殖酸结构的复杂性和金属盐水解产物的多样性, 水中以腐殖酸为代表的溶解性天然有机物

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50278076)

的混凝机理至今尚不完全明了,尤其是以铝盐和铁盐等金属盐为混凝剂时,金属盐的水解产物与大分子腐殖酸中的活性官能团之间的作用,国内外尚缺乏系统的研究,对混凝机理的解释通常是在无机颗粒物混凝机理基础上的推测和延伸,缺乏有力的理论支撑^[1]。另外,铁作为过渡金属,铁盐更容易与水体中腐殖酸的含氧或不含氧的官能团发生络合作用,铁盐与腐殖酸反应形成的腐殖酸-铁盐有机络合物的物化特性有别于腐殖酸-铝盐络合物^[2]。因此,笔者以腐殖酸为研究对象、 FeCl_3 为混凝剂,通过现代化学分析手段对三氯化铁与腐殖酸的混凝机理进行了比较深入的探讨。

1 试验材料与方法

1.1 原水的配制

原水用从西安啤酒厂剩余污泥中提取的腐殖酸配制而成。采用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液将剩余污泥溶解 24 h, 取上清液于盐酸溶液 (调节 $\text{pH} < 1$) 中沉淀, 所得沉淀物即为腐殖酸^[3]。将提取的腐殖酸溶于去离子水中, 配成不同浓度的水样。所提取的腐殖酸在碱性条件下经 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤, 以保证所研究的对象为溶解性有机物 (DOC)。

1.2 试验方法

以 FeCl_3 为混凝剂进行杯罐试验。混凝操作条件: 混凝温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$, 快速 (200 r/min) 搅拌 1 min , 慢速 (20 r/min) 搅拌 30 min , 静沉 60 min , 快速搅拌开始后, 通过光散射颗粒分析仪 (PDA) 进行混凝过程的在线监测, 并进行微机记录。

1.3 分析项目与方法

腐殖酸的 Zeta 电位采用 ZC-2000 Zeta 电位仪分析; TOC 采用 TOC-5000A 总有机碳分析仪测定; UV_{254} 采用 UV1680 型分光光度计测定; 腐殖酸的荧光特性采用 FP-6500 型荧光光度仪分析, 荧光淬灭剂为胺类物质。

2 结果与讨论

2.1 pH 对混凝效果的影响

在 FeCl_3 投量 (以铁离子计, 下同) 分别为 0.25 、 0.68 、 1.30 mg/mgTOC 的条件下, 改变水样的 pH 值分别为 4 、 5 、 6 、 7 、 8 、 9 , 进行腐殖酸混凝杯罐试验, 考察 pH 对混凝效果的影响。图 1 为对 UV_{254} 和 TOC 的去除率随 pH 的变化。可以看出, pH 对混凝效果的影响较大。在低投药量下, 对 UV_{254} 和 TOC 的最高去除率都发生在 pH 值为 $5 \sim 6$ 的情况下; 当 pH

> 7 后, 对腐殖酸基本无去除效果, 混凝效果较差。随着投药量的增加, 去除 UV_{254} 和 TOC 的最佳 pH 范围亦增大, 在高投药量下, 当 pH 值为 $4 \sim 7$ 时都能获得较好的混凝效果, 而当 $\text{pH} > 8$ 后, 对腐殖酸基本无去除效果。另外试验还发现, 在不同投药量下, Zeta 电位都随 pH 的升高而降低; 并且, 达到等电点的投药量随 pH 的升高而增大。

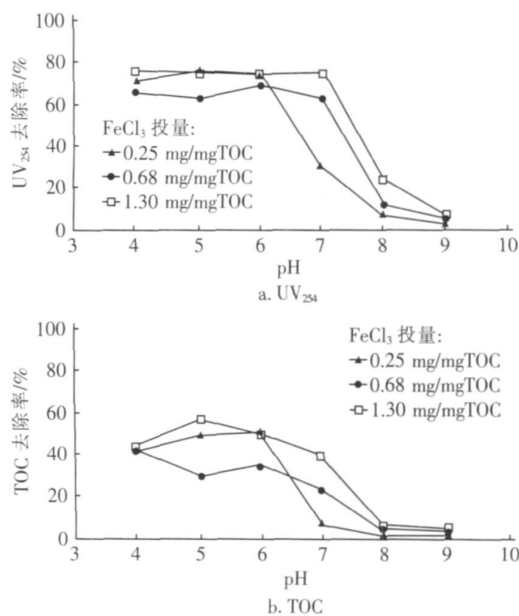


图 1 pH 对腐殖酸混凝去除效果的影响

Fig 1 Effect of pH on removal of humic acids by coagulation

国内外对腐殖酸类天然有机物混凝过程的大量研究结果表明, pH 是影响混凝过程的重要因素, 并且达到最佳混凝效果的 pH 趋于弱酸性, 当增大混凝剂投量时才能在 $\text{pH} = 7$ 的中性条件下达到较高的去除率。USEPA 的《强化混凝和强化沉淀软化导则》认为, 强化混凝的核心是通过增加混凝剂投量或调整 pH 来提高常规处理工艺对天然有机物的去除效果。本试验的结果进一步说明了 pH 和混凝剂投量对腐殖酸混凝的重要影响, 腐殖酸与 FeCl_3 混凝的最佳 pH 值为 5 左右, 在其他 pH 条件下, 达到相同去除效果的氯化铁投量会大幅度增加。因此, 在后续试验中, 选择 pH 值分别为 5 和 7, 改变 FeCl_3 投量, 进一步分析氯化铁与腐殖酸的混凝效果, 探讨腐殖酸与氯化铁的共聚络合特性。

2.2 FeCl_3 的水解反应

在纯水中加入 1 mmol/L 的 NaHCO_3 以调节离子强度, 在 pH 值分别为 5 和 7 投药量分别为 0.1 和 0.2 mmol/L 的条件下进行混凝试验, 通过 PDA

对 FeCl_3 自身的水解过程进行监控。结果表明,在弱酸性条件下,随着投药量的增加,混凝剂 FeCl_3 的 FI 曲线始终为一条直线;而中性条件下,两种投药量下的 FeCl_3 的 FI 指数值均随时间的延长而先迅速升高后降低,当投药量为 0.1 mmol/L 时,FI 指数最大为 0.15 。由 PDA 工作原理可知,水中颗粒物的变化导致 FI 曲线的响应。在纯水中引起 FI 曲线发生改变的主要原因是混凝剂自身水解形成的絮体,这种絮体通常是氢氧化物不定形体。弱酸性条件下的 FI 曲线特征说明,在不同的投药量下, FeCl_3 的水解产物始终为溶解态。中性条件下的 FI 曲线特征表明, FeCl_3 迅速水解形成氢氧化物不定形体,大体积的氢氧化铁不定形体很快沉降,后期仅能监测到少量未沉淀的絮体。

2.3 FeCl_3 与腐殖酸的混凝机理

铁离子自身不显示荧光,也没有可与铁离子反应的有机荧光试剂,但腐殖酸有较强的荧光特性,胺类物质是芳香族有机物的最佳荧光淬灭剂,因此,针对 FeCl_3 混凝试验的荧光分析对象为腐殖酸,采用的方法仍是标准曲线法:中性 pH 条件下,向一系列腐殖酸标准溶液(以 TOC 表示其浓度)中加入足量邻苯二胺溶液,测量其荧光强度,以荧光强度对腐殖酸浓度做标准曲线(设定荧光分析仪的激发波长和发射波长分别为 330 和 405 nm)。

在 pH 值分别为 5 和 7 的条件下,进行不同投量的氯化铁与腐殖酸的混凝试验,根据测得的沉后水的荧光强度,对照标准曲线,求出水样中剩余腐殖酸的浓度,以 TOC_F 表示;同时测定相应水样的总有机碳浓度,以 TOC_T 表示;原水的总有机碳浓度以 TOC_0 表示。水中未与铁离子反应的残余腐殖酸的相对浓度 $R_F = \text{TOC}_F / \text{TOC}_0$,总残余腐殖酸相对浓度 $R_T = \text{TOC}_T / \text{TOC}_0$ 。两种 pH 下 R_F 与 R_T 的关系如图 2 所示。

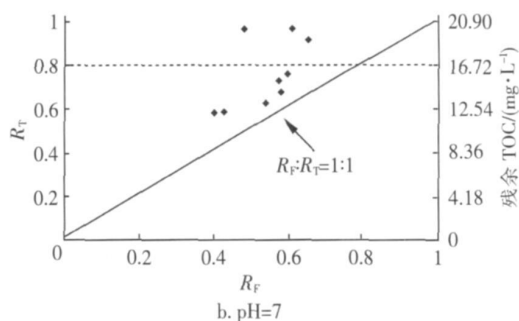
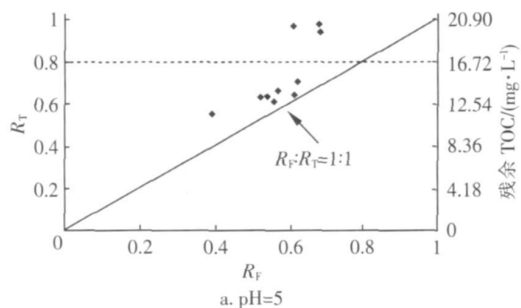


图 2 不同 pH 下 R_T 与 R_F 的关系

Fig 2 Relationship between R_T and R_F under different pH values

由图 2 可知,在两种 pH 条件下,无论 FeCl_3 投量为多少,水中未与铁离子反应的残余腐殖酸相对浓度 (R_F) 与总残余腐殖酸相对浓度 (R_T) 所对应的点均分布在图中对角线 ($R_F:R_T = 1:1$) 之上。由于水中残余腐殖酸中仅有未与铁离子反应的才能与荧光淬灭剂作用,因此, R_T 与 R_F 的比值大于 1 的情况表明:水中残余腐殖酸的一部分与铁离子结合。图中虚线以上的点表明:在低投药量下,部分腐殖酸与 FeCl_3 为结合态,但不足以形成能沉降的絮体,对总有机碳的去除率几乎为零。图中虚线以下的点表明:当 FeCl_3 投量达到一定值后,结合态的腐殖酸 - FeCl_3 与 FeCl_3 的水解产物等相互碰撞而形成能沉降的絮体,对总有机碳的去除率升高。根据图中各点的分布,可以推算出如下结果:在 $\text{pH} = 5$ 的弱酸性条件下,未与铁离子发生络合反应而残余在水中的腐殖酸大约占腐殖酸总量的 40%;在 $\text{pH} = 7$ 的中性条件下,未与铁离子发生络合反应而残余在水中的腐殖酸大约占腐殖酸总量的 50%。由此说明,在上述两种 pH 条件下, FeCl_3 与腐殖酸均发生了共聚络合反应,相比之下,在弱酸性条件下 FeCl_3 与腐殖酸的结合能力更强。

结合 2.1 节和 2.2 节的试验结果,可以推断:在 $\text{pH} = 5$ 的弱酸性条件下,由于 FeCl_3 的水解产物主要为带正电荷的低、中聚合形态,容易与腐殖酸分子发生吸附电中和后形成大量 Me-HA 形式的络合物 (Me 为金属离子)。在 $\text{pH} = 7$ 的中性条件下, FeCl_3 的水解产物主要为高聚合形态,达到一定投药量后,生成大量不定形的氢氧化物沉淀。在较低投药量下,这种高聚合态水解产物仍然与腐殖酸分子络合,但络合物表面的剩余负电荷阻碍了络合物的

(下转第 82 页)

O_3 值为 0.7, O_3 投量为 16.8 mg/L、温度为 25℃、pH 值为 6.2 的最佳条件下, O_3/H_2O_2 体系对扑草净的去除率接近 93%。

② 在自来水本底条件下, 对扑草净的去除率较纯水的去除率高约 9%; 低浓度的腐殖酸对去除扑草净有一定的促进作用, 但随腐殖酸浓度的增大, 其对扑草净的去除显示出越来越强的抑制作用; 碳酸氢根的存在也在一定程度上抑制了对扑草净的去除。

③ 伴随扑草净的降解, 硝酸根和硫酸根浓度逐渐增加, 可知扑草净能被 O_3/H_2O_2 体系有效降解。

参考文献:

- [1] 赵利霞, 林金明. 环境内分泌干扰物分析方法的研究与进展 [J]. 分析试验室, 2006, 25(2): 110–122
- [2] Gultekin I, Ince N H. Synthetic endocrine disruptors in the environment and water remediation by advanced oxidation processes [J]. J Environ Manage, 2007, 85(4): 816–832
- [3] 严敏, 郑姗姗, 马军, 等. 水环境中的内分泌干扰物及其生物降解 [J]. 浙江工业大学学报, 2007, 35(5): 547–552

- [4] 沈伟健, 杨雯莹, 赵增运. 气相色谱-质谱联用法测定紫菜中扑草净的残留量 [J]. 分析试验室, 2008, 27(2): 84–87.
- [5] 曹军, 尹小乐, 布文安, 等. 环境中除草剂扑草净残留分析方法的研究 [J]. 分析科学学报, 2007, 23(4): 397–400
- [6] 李淑娟, 陈冬东, 李晓娟. 气相色谱-质谱法测定食品中扑草净的残留量 [J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(12): 2138–2140
- [7] Cheng Jian-hua, Liu Miao. Determination of triazine herbicides in sheep liver by microwave-assisted extraction and high performance liquid chromatography [J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 590(1): 34–39
- [8] Cao J, Guo H, Zhu H M, et al. Effects of SOM, surfactant and pH on the sorption-desorption and mobility of prometryne in soils [J]. Chemosphere, 2008, 70(11): 2127–2134
- [9] 吴倩, 刘雄民, 李伟光, 等. 肉桂醛臭氧化反应过程的碘量法跟踪 [J]. 精细化工, 2001, 18(1): 56–58, 61.

电话: (0755) 26731158

E-mail: Lshaofeng@oa.szpt.net

收稿日期: 2010-06-12

(上接第 78 页)

进一步凝聚而较难沉淀, 通过增大投药量后形成的氢氧化物不定形体与铁-腐殖酸络合物作用而达到混凝沉淀的效果。

3 结论

增加 $FeCl_3$ 投量可使去除腐殖酸的有效 pH 范围由弱酸性变成中性。在弱酸性条件下, $FeCl_3$ 的水解产物主要为带正电荷的低、中聚合形态, 吸附电中和及共聚络合是 $FeCl_3$ 与腐殖酸的主要混凝机理。在中性条件下, $FeCl_3$ 的水解离子与腐殖酸的络合作用和水解反应是竞争性的, 因此, $FeCl_3$ 的水解产物对腐殖酸分子的吸附电中和与络合作用无法去除腐殖酸, 而氢氧化铁沉淀物对腐殖酸的吸附和网扫作用是用 $FeCl_3$ 与腐殖酸的主要混凝机理。

参考文献:

- [1] Wang X C, Jin P K, Gregory J. Structure of Al-humic flocs and their removal at slightly acidic and neutral pH [J]. Water Sci Technol Water Supply, 2002, 2(2): 99–106
- [2] 王晓昌, 金鹏康, 周兰. 水中天然有机物混凝过程的光学在线监测及控制 [J]. 环境科学学报, 2002, 22(1): 6–11.
- [3] Cheng W P, Chi F H. A study of coagulation mechanisms of polyferric sulfate reacting with humic acid using a fluorescence-quenching method [J]. Water Res, 2002, 36(18): 4583–4591.

E-mail: jlwang_001@163.com

收稿日期: 2010-06-02