

聚合铝混凝过程中 pH 值的计算与调控¹⁾

王东升 王新娟²⁾ 陈有军²⁾

(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)

崔亚莉

(中国地质大学环境科学系, 北京, 100083)

摘 要

本文通过对混凝过程中典型酸碱平衡体系进行分析, 提出了对无机高分子絮凝剂聚合铝 (PACl) 混凝过程中混凝剂投药量与 pH 值变化关系进行近似计算的方法, 并引入了混凝过程水解度的概念, 而后根据实验结果进行了进一步的修正。

关键词: pH 值计算, 混凝, 无机高分子絮凝剂, 聚合铝。

混凝过程中存在着多种复杂的影响因素, pH 值为其中最重要的参数之一, 决定着溶液的酸碱度、水体颗粒物的表面酸碱特性, 以及混凝剂的形态分布与转化, 从而最终影响乃至决定着混凝过程中颗粒物-混凝剂-溶液之间的两两相互作用与后续的絮体形成及固液分离效果。在既定的实验体系 (如具有一定离子强度及碱度的高岭土悬浮液) 中, 如何控制及预测最终的 pH 值, 对混凝剂的科学对比与混凝模式的建立与应用均具有实际意义。

混凝实验过程中 pH 值的控制, 通常采用预试验法、恒定 pH 法、快调 pH 法以及其它一些特殊方法^[1-5], 但均存在各自的优缺点, 其中, 预试验法需要较大的实验量, 恒定 pH 法需要一定的实验设备, 而快调 pH 法取则决于实验体系与经验。因此, 尽管其具有内外多方面的重要性, 对于混凝过程中 pH 值的计算与预测在很大程度上仍停留在经验基础上, 迄今为止, 尚未得到足够的重视。随着人们对混凝过程与作用机理认识的逐渐深入, 混凝研究从定性朝着半定量乃至定量化发展^[4,6,7], 首先要求对混凝过程中的 pH 值有一明确的计算, 并能够达到预测的目的, 从而为合理地计算与控制最佳投药量提供科学的判据。

1 计算原理

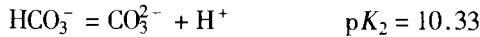
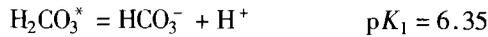
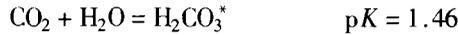
在混凝过程研究的实验室或实际水样处理体系中, 通常要考虑碳酸的平衡^[8]。碳酸在水中可有四种化合态, 即 CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 。常常把分子状态的 CO_2 与 H_2CO_3 合并表示为 H_2CO_3^* , 即 $[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$ 。各种碳酸化合态的总

1) 本研究得到国家自然科学基金资助 (29807004, 50078051)。2) 现在中国地质大学环境科学系工作。

量以 C_T 表示:

$$C_T = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

各化合态之间的平衡式为:



如果把三种化合态在总量中所占的比例分别以 α_0 , α_1 , α_2 表示, 则有:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = C_T \alpha_0 \quad \alpha_0 = (1 + K_1[\text{H}^+] + K_1 K_2 / [\text{H}^+]^2)^{-1}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = C_T \alpha_1 \quad \alpha_1 = ([\text{H}^+] / K_1 + 1 + K_2 / [\text{H}^+])^{-1}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = C_T \alpha_2 \quad \alpha_2 = ([\text{H}^+]^2 / K_1 K_2 + [\text{H}^+] / K_2 + 1)^{-1}$$

α_0 , α_1 , α_2 可从手册中查得.

根据溶液质子平衡条件, 可以得到总碱度以当量为单位的定义内容:

$$\text{总碱度} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

又由于 $C_T = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$, 根据溶液质子平衡条件、总碳酸量及分布系数 α , 可以得到特定 pH 值下的总碱度:

$$[\text{Alk}(\text{pH})] = C_T [\alpha_1(\text{pH}) + 2\alpha_2(\text{pH})] + K_w / [\text{H}^+] - [\text{H}^+] \quad (1)$$

调整后即得:

$$C_T = \{ [\text{Alk}(\text{pH}) - K_w / [\text{H}^+] + [\text{H}^+] \} / [\alpha_1(\text{pH}) + 2\alpha_2(\text{pH})] \quad (2)$$

式中, $[\text{Alk}(\text{pH})]$ 代表特定 pH 值下的总碱度, α_1 , α_2 为分布系数, 由溶液 pH 值决定. 根据 C_T 守恒, 由式 (1) 可以得到设定 pH 值下的碱度. 然后由碱度平衡可得:

$$[\text{Alk}] = [\text{Alk}]_0 - [\text{Alk}]_{\text{cons.}}$$

即:

$$[\text{Alk}]_{\text{cons.}} = [\text{Alk}]_0 - [\text{Alk}] \quad (3)$$

当混凝剂加入待处理水体系, 以及加入其它 pH 调整剂如石灰等, 必然引起溶液 pH 值的变化. 一般而言, pH 调整剂的酸碱平衡过程较为简明. 而混凝剂对溶液 pH 值的改变则取决于其形态的组成、分布与转化规律. 混凝剂投加后必然发生进一步的水解反应, 其取决于初始碱化度. 在通常混凝条件下, 可以假设最终均形成无定形氢氧化物沉淀. 因此:

$$[\text{Alk}]_{\text{cons.}} = \{ [\text{H}^+]_{\text{add}} + (3 - B) \times [\text{Al}] \} / V_T = [V_a M_a + (3 - B) \times V_{\text{Al}} M_{\text{Al}}] / V_T \quad (4)$$

$$\text{或} \quad [\text{Alk}]_{\text{cons.}} = (3 - B) [\text{Al}] - [\text{OH}^-]_{\text{add}} = \{ (3 - B) \times V_{\text{Al}} M_{\text{Al}} - V_b M_b \} / V_T \quad (5)$$

式中, B 为样品的水解度, $[\text{H}^+]_{\text{add}}$, $[\text{OH}^-]_{\text{add}}$ 为加入的强酸、强碱量.

引入参数 B_f , 将其定义为混凝剂在混凝反应中进一步的水解度. 根据上述假设, 则可以得到 $B_f = 3 - B$.

由式 (4) 和式 (5) 得到:

$$[\text{Alk}]_{\text{cons.}} = (B_f V_{\text{Al}} M_{\text{Al}} + V_a M_a - V_b M_b) / V_T \quad (6)$$

联合式 (3) 和式 (6), 即可以求得不同混凝剂用量下, 体系的 pH 值以及酸碱调节对 pH 值的影响.

2 实验部分

2.1 聚合铝的制备

聚合铝的制备采用实验室常温滴碱方式。首先将适量的分析纯 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水中，配制成 $2.5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的贮备液。而后定量移取上述贮备液置于 250 ml 烧杯中，并用经过计算的适量去离子水加以稀释。在磁力搅拌机快速搅拌下，以 $0.5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 的滴碱速率慢慢滴加 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ NaOH。所加碱量随预定碱化度值的不同而不同。最后总铝浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 。所有样品制备完成后，用聚乙烯瓶保存于 4°C 的冰箱中。

2.2 悬浮液的配制

实验过程中选用高岭土作为标准颗粒物。贮备液浓度为 $100 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ 。首先称取适量的固体高岭土，以少量去离子水调和，并用 NaOH 溶液调节 pH 值为 7.5 左右。在高剪切条件下搅拌混合半小时，而后用去离子水稀释至 500 ml，于 500 ml 量筒中静置过液，取其上半部分，以重量法进行颗粒物浓度测定，最后制备成 $100 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ 的贮备液。

2.3 实验方法

混凝实验采用常规烧杯试验方法。选用高岭土颗粒作为标准颗粒物。在制备悬浮液时，首先制备分别含有 $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ NaNO_3 和 NaHCO_3 的去离子水溶液。而后用微量进样器在搅拌条件下加入 0.40 ml 高岭土贮备液。因此，所有初始悬浮液颗粒物浓度均为 $50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ，对应于浊度值为 67 NTU。高岭土悬浮液的颗粒粒度分布由 Elzone 280 PC (particle counter) 测定。所得颗粒物粒径大多处于 $5 \mu\text{m}$ 以下，其平均粒径为 $2 \mu\text{m}$ 。颗粒物 EM (Electrophoresis Mobility) 值由 Particle Micro-Electrophoresis Apparatus (Rank Brothers, Apparatus Mark II, UK) 进行测定。颗粒物在所测 pH 范围内带有负电荷。当 pH 值低于 3.8 时，颗粒物发生自凝聚现象。

混凝实验于室温条件下 ($23\text{—}26^\circ\text{C}$) 进行。在混凝剂投加以前，所有悬浮液的预定 pH 值通过加入经预先计算体积的稀 NaOH 或 HCl 来获得。在快速搅拌条件下投加混凝剂，首先以 $250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 快速搅拌 1 min，而后以 $40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 进行慢速搅拌。样品经 10 min 的静置沉淀后测定其 pH 值。

3 结果与讨论

3.1 不同 B 值的测定结果与计算值的对比

应用上节所推导的公式，在聚合铝水处理过程通常投药量以总铝浓度为 $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 下进行初步实验研究，对三个典型 pH 值 5.0、7.0 与 9.0 的计算结果与实验结果的比较如表 1 所示。由表中数据可以看出，在 pH = 5.0 时，加入 NaOH 的实际量低于计算值；在 pH = 7.0 时，加入 NaOH 的实际量非常接近于计算值；而在 pH = 9.0 时，加入 NaOH 的实际量则高于计算值。

由此可见，需要对推导公式所应用的假设进行修改（在一级近似的基础上，假设

Al^{3+} 全部水解形成氢氧化铝, 即 $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_3$. 在酸性条件下, 如 $\text{pH} = 5.0$, 由于水解并未完全, 即部分 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})^+$ 未完全解离成 $-\text{AlOH}$ 或发生聚合, 从而所消耗的实际碱量应低于理论值; $\text{pH} = 7.0$ 的条件下, 水解近似完全, 即极少部分 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})^+$ 未完全解离或发生聚合, 从而消耗的实际碱量或低于或高于理论值, 取决于实验过程中存在的一定误差; $\text{pH} = 9.0$ 条件下, 水解过程倾向于形成 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 等, 从而消耗的实际碱量应高于理论值.

表 1 不同 B 值的测定结果与计算值的比较

Table 1 Comparison of the calculated value of various PACls with the experimental results

| B | $\text{pH} = 5.0$ | | | $\text{pH} = 7.0$ | | | $\text{pH} = 9.0$ | | |
|--------|-------------------|------|-------|-------------------|-------|------|-------------------|-------|------|
| | 1.0 | 1.5 | 2.5 | 1.0 | 1.5 | 2.5 | 1.0 | 1.5 | 2.5 |
| 计算值/ml | 12.78 | 6.52 | 0.07 | 22.70 | 16.50 | 3.96 | 25.9 | 19.5 | 7.03 |
| 测量值/ml | 12.00 | 4.85 | -1.10 | 22.40 | 16.90 | 3.60 | 25.50 | 21.20 | 9.00 |

根据上述情形, 需对计算公式进行进一步地修正. 在 B_f 值的基础上引入参数 B' .

$$B_f + B + B' = 3 \quad (7)$$

其理论意义为: 在不同的 pH 条件下, Al^{3+} 及其水解聚合形态存在着不同的水解、聚合反应趋势. 进一步的水解聚合过程明显制约于溶液的化学条件, 亦即最终反应产物因溶液 pH 的不同而不同. 通常, 经过预制形成的形态具有一定的稳定性, 投加入水后表现出特殊的酸碱性质. 在实验的 pH 范围 (5—9) 内, 并非全部转化或生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 无定形沉淀. 因此, 实际过程中进一步的水解度 B_f 将发生不同的变化. 方程式 (6) 可改写为:

$$[\text{Alk}]_{\text{cons.}} = [(3 - B - B') \times V_{\text{Al}} M_{\text{Al}} + V_{\text{a}} M_{\text{a}} - V_{\text{b}} M_{\text{b}}] / V_{\text{T}} \quad (8)$$

3.2 B' 值的确定

固定不同聚合铝的投药量, 在 $\text{pH} = 5.0$ 与 $\text{pH} = 9.0$ 的条件下进行平行实验, 以求得实验值与计算值之间的差别. 所得结果及计算值列入表 2 中.

表 2 B' 的确定Table 2 Establishment of B'

| pH | B | 计算值 (ml) | 测量值/ml | | | | | | 平均值 (ml) | ΔV (ml) | B' |
|-------------|-----|-------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|--------------------|-------|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | | |
| 5.0 | 0 | 25.28 | — | 24.6 | 24.8 | 24.3 | 23.7 | — | 24.4 | 0.88 | 0.70 |
| | 1.0 | 12.78 | — | 12.3 | 11.6 | 12.2 | 12.2 | 11.8 | 12.0 | 0.78 | 0.62 |
| | 1.5 | 6.52 | — | 4.45 | 4.30 | 4.97 | 4.30 | — | 4.51 | 2.01 | 1.26 |
| | 2.0 | 0.28 | — | -0.90 | -0.80 | -1.00 | — | — | -0.90 | 1.18 | 0.91 |
| | 2.5 | 0.07 | — | -1.10 | -1.40 | -1.15 | -1.25 | — | -1.20 | 1.27 | 1.02 |
| 9.0 | 0 | 3.83 | 4.79 | 4.52 | 4.59 | 4.42 | 4.43 | 4.39 | 4.52 | -0.69 | -0.55 |
| | 1.0 | 25.8 | 23.8 | 25.50 | — | 27.40 | 30.10 | — | 26.70 | -0.90 | -0.72 |
| | 1.5 | 19.5 | 21.8 | 21.20 | 20.30 | — | — | 21.20 | 21.10 | -1.60 | -1.08 |
| | 2.0 | 13.3 | — | 15.10 | 15.20 | 14.80 | 15.30 | — | 15.10 | -1.80 | -1.44 |
| | 2.5 | 7.03 | — | 9.00 | 9.40 | 8.10 | — | — | 8.90 | -1.87 | -1.50 |

从表 2 结果可见, 测量值与计算值之间存在着一定的误差, 通过多次测定可以求得它们之间的平均值 ΔV . 另外, 由式 (6) 与式 (8) 得到:

$$B = (V_{\text{calc}} - V_{\text{meas}})M_a / (V_{\text{Al}}M_{\text{Al}}) = \Delta VM_a / (V_{\text{Al}}M_{\text{Al}}) \quad (9)$$

从而通过方程式 (9) 计算求得 B' . 显然, B' 值表现出混凝剂在不同混凝条件下的水解特征. 对于 $B=0$ 的传统铝盐, 在 $\text{pH}=5.0$ 的条件下, 实际水解度为 2.30 ($B_f=3-B-B'$). 而在 $\text{pH}=9.0$ 时, 实际水解度达到 3.55. 由于实验过程中存在一定的误差, 尤其是颗粒物存在条件下及混凝过程中 pH 值的准确测定存在一定的困难. 因此, 上述 B' 值的求定尚停留在实验基础之上, 有待于进一步的研究改进. 值得指出的是, 对于复杂水处理体系, 需要引入相应的酸碱平衡计算模式, 同时, 针对实际体系也可以求得相应的 B' 值.

4 小结

通过对混凝过程中典型酸碱平衡体系进行分析, 引入了混凝过程中的水解度概念, 并提出了对聚合铝混凝过程中混凝剂投药量与 pH 值变化关系进行近似计算的方法. 根据实验结果进行了进一步的修正. 由此, 对预测不同投药量下水处理体系 pH 值的变化提供了一定的参考. 另外, 对于复杂体系中的平衡过程可以应用相应的计算模式, 有待于进一步的实验研究.

参 考 文 献

- [1] Tang H X, Stumm W, The Coagulation Behavior of Fe (III) Polymer Species I . *Water Research*, 1987, 21 (1) :115
- [2] Stumm W, Morgan JJ, Chemical Aspects of Coagulation. *JAWWA*, 1962, 54 (8) :971
- [3] Letterman R D, Vanderbrook S G, Effect of Solution Chemistry on Coagulation with Hydrolyzed Al (III). *Water Research*, 1983, 17:195
- [4] Packham R F, Some Studies of the Coagulation of Dispersed Clays with Hydrolyzed Salts. *J. Coll. Inter. Sci.*, 1965, 20:81
- [5] 王东升, 聚铁硅型复合无机高分子絮凝剂的形态特征与性能. 中国科学院生态环境研究中心博士学位论文, 1997
- [6] 汤鸿霄, 无机高分子絮凝剂的基础研究, 环境化学, 1990, 9 (3) :1—12
- [7] 汤鸿霄, 羟基聚合氯化铝的絮凝形态学. 环境科学学报, 1998, 18 (1) :1—10
- [8] 汤鸿霄, 环境水化学纲要. 环境科学丛刊, 1988, 9 (2) :1—74

2001 年 1 月 3 日收到.

CALCULATION AND CONTROL OF pH VALUE DURING COAGULATION WITH PACl

Wang Dongsheng *Wang Xinjuan*¹⁾ *Chen Youjun*¹⁾

(State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry,

Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085)

Cui Yali

(Department of Environmental Sciences, China University of Geosciences, Beijing, 100083)

ABSTRACT

Multiple complicated factors coexist during coagulation process. pH value is one of the significant parameters. Based on the analysis of the typical acid-base equilibrium during coagulation process, a pH Value calculation model for coagulation with inorganic polymer flocculant — PACls is suggested. A concept of hydrolyticity during coagulation process is proposed and modified with the experimental results.

Keywords: pH calculation, coagulation, inorganic polymer flocculant, PACl.

1) Department of Environmental Sciences, China University of Geosciences.