

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2015.02.2014061005

洪云, 张伟军, 左竟成, 等. 不同有机体系的混凝特征研究: 以硫酸铝为例[J]. 环境化学, 2015, 34(2): 352-357

HONG Yun, ZHANG Weijun, ZUO Jingcheng, et al. Coagulation characteristics of different organic systems using aluminum sulfate as a coagulant [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(2): 352-357

不同有机体系的混凝特征研究: 以硫酸铝为例*

洪 云¹ 张伟军^{2**} 左竟成³ 刘园园² 董 伟⁴ 王东升²

(1. 富士康科技集团, 廊坊, 065000; 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;
3. 重庆市永川区环境监测站, 重庆, 404100; 4. 北京环球中科水务科技有限公司, 北京, 100085)

摘 要 选择牛血清蛋白和腐殖酸作为实验对象, 考察了硫酸铝投加量和 pH 对两种有机体系有机物去除率、电荷性质以及絮体性质(粒径分布、分形维数和沉降性)的影响. 实验结果发现, 硫酸铝混凝对腐殖酸的去除效率要高于 BSA, 当硫酸铝投加量为 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 两种体系中 DOC 的去除率均达到最高. 电中和在腐殖酸的混凝去除过程中占主导地位, 而吸附架桥是 BSA 去除的主要机理. 对于两种有机体系, 随着硫酸铝投加量的升高, 絮体粒径逐渐减小, 而分形维数增大. 相比腐殖酸体系, BSA 混凝形成絮体粒径大但分形维数更小, 同时絮体沉降性较差. 此外, 两种体系中 DOC 去除率在 pH 值等于 6 时均达到最高. 同时, 当 pH 值从 5 上升到 9 的过程中, BSA 体系粒径逐渐增加; 而在腐殖酸体系中, 在 pH 值小于 6 时, 絮体成长平衡时间延长, 同时平衡后絮体粒径要明显大于 pH 值大于 7 条件下形成的絮体.

关键词 硫酸铝, 混凝, 牛血清蛋白, 腐殖酸, 絮体.

Coagulation characteristics of different organic systems using aluminum sulfate as a coagulant

HONG Yun¹ ZHANG Weijun^{2**} ZUO Jingcheng³ LIU Yuanyuan²
DONG Wei⁴ WANG Dongsheng²

(1. Foxconn Technology Group, Langfang, 065000, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China;
3. Chongqing Yongchuan Environmental Monitoring Station, Chongqing, 404100, China;
4. Beijing Global Water Technology Co Ltd., Beijing, 100085, China)

Abstract: Organic composition is one of most important factors affecting coagulation process. In this study, bovine serum albumin (BSA) and humic acid were selected as model organic compounds, and the effects of aluminum sulfate dosage and pH on organic removal, charge property and floc properties (floc size, fractal dimension and settleability) in two organic systems were investigated. It was found that the aluminum sulfate coagulation exhibited better performance in removing humic acid in comparison to BSA. DOC removal reached the maximum for both systems when the dosage of aluminum sulfate was $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Charge neutralization and adsorption-bridging were major mechanisms for humic acid and BSA removal respectively. For both organic systems, floc size increased while fractal dimension decreased with aluminum sulfate dosage. Compared to humic acid, the floc obtained in BSA coagulation was characterized by larger size, low fractal dimension and poor settleability. The pH 6 was the optimal value for DOC removal for both organic systems. In addition,

2014 年 6 月 10 日收稿.

* 国家杰出青年科学基金项目(51025830) 资助.

** 通讯联系人, E-mail: zhwj_1986@126.com

floc from BSA coagulation became larger with increase in pH from 5 to 9. For humic system, the floc growth period at pH < 6 was greatly extended, and the size of floc coagulated at pH < 6 was larger than that at pH > 7.

Keywords: aluminum sulfate, coagulation, bovine serum albumin (BSA), humic acid, floc.

天然有机物(NOM)是一种广泛存在于地表水和地下水中的混合物.通常,NOM的分子量较高,含有多种功能基团,化学性质复杂.NOM是饮用水处理过程中消毒副产物(DBP)的前驱物,目前已鉴定的DBP已有600多种^[1].因此,作为饮用水处理工艺中的关键技术,混凝的功能从原来以颗粒物去除为目标逐渐向水中NOM的强化去除过渡.混凝后絮体形态和混凝效率主要受到NOM的浓度和化学组成的影响^[2].NOM功能基团的电荷密度通常为无机颗粒物电荷密度的10—100倍.对于大多数地表水,混凝剂的投加量主要是由NOM控制而非浊度^[3].在天然水体中,NOM和胶体颗粒物并非孤立存在,而会发生相互作用.例如,NOM可能会包覆在胶体颗粒物表面,从而影响其物化性质,如疏水性、电荷性质等^[4-5].梁亮等人的研究显示柠檬酸的出现通过与Al³⁺和Fe³⁺的络合作用抑制混凝过程中絮体的形成过程^[6].藻类的出现也是影响混凝处理过程的主要因素之一.Henderson等人对比研究了不同藻类体系中混凝剂、藻细胞和藻类胞外聚合物(EOM)的关系,结果表明混凝剂投加量主要取决于EOM的含量^[7].施国键等人发现藻类EOM对混凝有利弊双重作用,它会阻碍絮凝剂的电中和作用,但是与壳聚糖等有机絮凝剂结合又能强化絮凝的效果^[8].此外,NOM的浓度也会影响混凝效率和絮体形态.Jarvis等人的研究显示当溶解性有机物(DOC)和Fe的质量比大于1时,絮体粒径、沉降速率、分形维数和絮体强度均较小,反之亦然^[2].

为了认识典型无机混凝剂对不同体系的混凝特征,本研究的目的在于:第一,了解硫酸铝对水中不同有机物(牛血清蛋白和腐殖酸配水)的去除效率;第二,对比研究不同有机体系下硫酸铝混凝产生絮体的粒径分布、分形维数以及沉降性等;第三,研究pH值对混凝去除不同有机物的去除效率和絮体特性的影响.

1 材料和方法

1.1 实验水样

称取定量的腐殖酸和牛血清蛋白(BSA),加入一定体积的去离子水,高速搅拌24 h后用0.45 μm水系滤膜去除水中的颗粒物,制成浓度为1 g·L⁻¹的储备液(以DOC计).混凝实验前,将两种储备液DOC浓度采用去离子稀释至5 mg·L⁻¹.

1.2 混凝实验

在600 mL烧杯中加入500 mL的实验水样,投加定量的硫酸铝溶液,混凝搅拌程序如表1所示.200 r·min⁻¹快速搅拌30 s,40 r·min⁻¹慢速搅拌10 min,静沉30 min,于液面下2 cm处取上清液测定DOC和Zeta电位.

表1 混凝烧杯实验程序

Table 1 Coagulation process in this study

程序	快搅	慢搅	沉淀
转速/(r·min ⁻¹)	250	40	0
时间/min	0.5	10.0	30.0

1.3 分析方法

1.3.1 水质指标

将混凝前后水样经过0.45 μm滤膜过滤,采用TOC分析仪(Shimadzu, Japan)测定水中的溶解性总有机碳(DOC).采用Zeta电位分析仪(Zetasizer Nano Z, Malvern, UK)表征颗粒物表面的带电情况.

1.3.2 絮体特性

絮体形态 絮体粒径采用激光粒度仪(Mastersizer 2000, Malvern, UK)测定.絮体分形维数 D_f 可根

据下式计算而得:

$$I(q) \propto q^{-D_f} \quad (1)$$

式中, $I(q)$ 为散射光强, q 为光波矢量.

絮体沉降性 絮体沉降速率运用影像分析及沉降技术进行测定^[9-10]. 絮体沉降过程通过电感耦合器件 (CCD) 摄像机及视频捕捉软件 (10Moons-SDK2000) 记录并显示. 利用图像处理软件 Mivnt (北京-大恒图像) 记录单个絮体在一定时间内的位移, 即可计算出单个絮体的沉降速率.

2 结果和讨论

2.1 硫酸铝投加量对不同有机体系电荷性质和有机物去除的影响

如图 1(a) 所示, 在中性条件下, 当硫酸铝投加量为 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 蛋白质和腐殖酸体系中 DOC 的去除率均达到最高, 继续增加混凝剂投加量会导致 DOC 的上升. 整体而言, 硫酸铝混凝对腐殖酸的去除效率要高于 BSA. 与此同时, 当硫酸铝为 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 腐殖酸体系的 Zeta 电位值也接近 0. Zeta 电位不仅与混凝剂投量及混凝效果有着直接的关系, 而且对混凝机理的分析具有重要意义. 图 1(b) 显示随着硫酸铝投加量的增加, 腐殖酸体系的 Zeta 电位从 -5.90 mV 上升至 7.3 mV , 而 BSA 体系仅从 -0.35 mV 增加至 0.27 mV . 可以看出, 当硫酸铝投加量超过 $6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 体系发生电荷反转现象, 而腐殖酸体系表现得更为突出, BSA 体系则变化不明显. 在纯有机体系下, 硫酸铝对有机物的去除主要是通过其水解产物的吸附和包覆作用. 由于腐殖酸分子带有更高密度的负电荷, 故电中和诱导的脱稳过程可能在腐殖酸混凝过程起到更为重要的作用, 而吸附架桥作用在 BSA 的去除过程中占优.

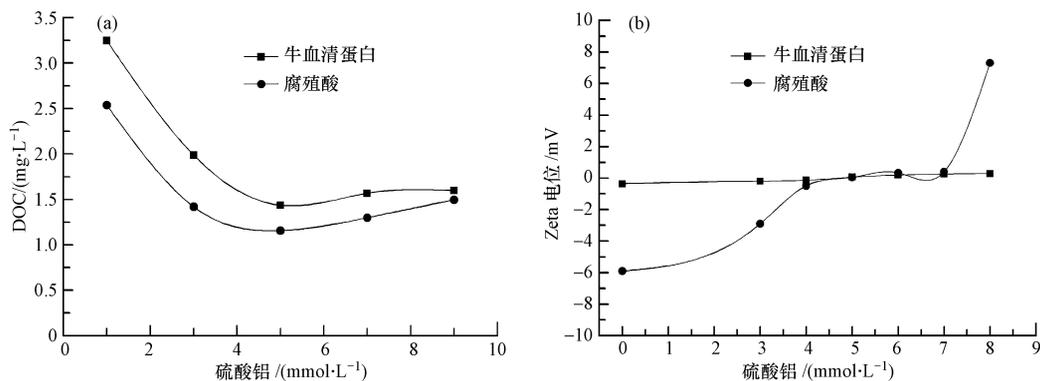


图 1 硫酸铝投加量对混凝后上清液 DOC(a) 和 Zeta 电位(b) 的影响

Fig.1 Effect of aluminum sulfate dosage on DOC (a) and Zeta potential (b) in supernatant

2.2 硫酸铝投加量对絮体特性的影响

2.2.1 絮体粒径

图 2 为硫酸铝混凝过程中粒径随时间的变化情况. 在比较粒径的过程采用体积平均直径 (d_{50}). 可以看出, 30 s 快搅结束到 2 min 后, 絮体粒径迅速上升, 而后又急剧下降, 4 min 后基本达到平衡. 该现象说明混凝剂水解产物会与有机物分子快速形成结构较为疏松的初期絮体, 对机械搅拌非常敏感, 容易破碎. 这和颗粒物存在条件下絮体的成长过程存在差异. 根据 Wang 等人的研究, 在高岭土体系下混凝过程中絮体粒径是持续增大的, 最后达到平衡^[11]. 相比腐殖酸, BSA 混凝后絮体粒径变化十分剧烈. 在硫酸铝投加量为 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, d_{50} 首先快速增加至 $450 \mu\text{m}$, 而后又降至 $210 \mu\text{m}$. 此外, 图 2 还显示随硫酸铝投加量上升, 两种有机体系混凝后絮体粒径都呈现出下降的趋势. 在硫酸铝投加量从 $3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加至 $9 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的过程中, BSA 和腐殖酸体系混凝后最终絮体粒径从 $275 \mu\text{m}$ 和 $200 \mu\text{m}$ 分别降至 $150 \mu\text{m}$ 和 $145 \mu\text{m}$. 这可能是由于在低投加量下, 混凝剂无法与有机物分子充分结合, 不能有效通过电中和作用压缩有机物的分子结构, 从而絮凝较为松散.

2.2.2 分形维数

从图 3 可以看出, 絮体的分形维数都在 1.5—3 之间, 且 $I(q)$ 和 q 的对数值相关系数为 0.99 以上,

说明了混凝絮体具有比较明显的“分形”特征.图 3 显示混凝过程中,分形维数逐渐上升,最后达到平衡.在不同硫酸铝投加量下,腐殖酸体系絮体分形维数明显要高于 BSA 体系.结合粒径分析结果显示,相比腐殖酸,BSA 混凝形成絮体粒径更大,但结构比较疏松,故对机械剪切比较敏感.这可能是由于腐殖酸所带负电荷密度更高,与铝盐的作用更为强烈,形成的絮体更加密实.该结果和 Li 等人的研究结果一致,他们发现相比吸附架桥和网捕卷扫,电中和机理形成絮体强度更高^[12].和粒径的变化相反,随着硫酸铝投加量从 $3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $9 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,BSA 和腐殖酸混凝后絮体分形维数从 1.45 和 1.71 分别增加至 2.15 和 2.35.该现象和 Jarvis 等人的研究结果相一致,高的 DOC/混凝剂比例会导致混凝后絮体的分形维数下降^[2].在无 NOM 的条件下,氢氧化铝沉淀会形成初级絮体结构;随着有机物浓度的升高会加快 Al-NOM 沉淀的形成速率,NOM 的吸附作用就显得十分重要.在低 NOM/Al 比例下,有机物分子会部分覆盖初级絮体,这样就使得初级絮体之间的结合十分紧密.但在高 NOM/Al 的比例下,有机物会占据更多的吸附位点,这样就会导致初级絮体之间产生空间位阻,使得其结合力下降,絮体也就变得松散^[2,13].

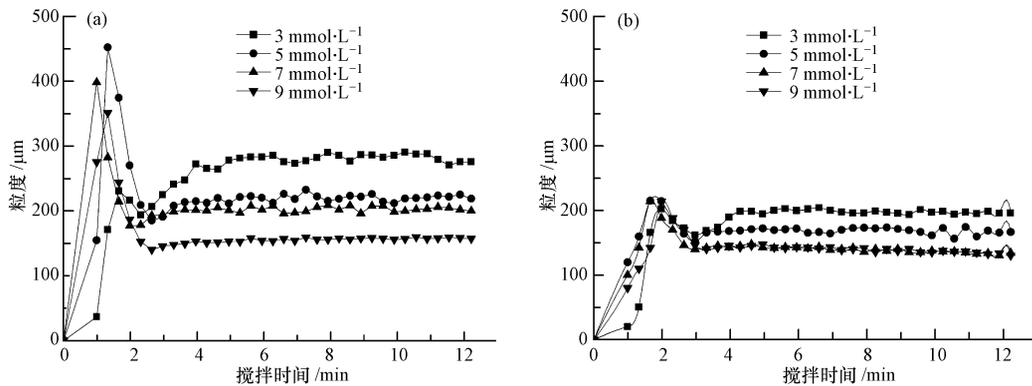


图 2 硫酸铝投加量对蛋白质(a)和腐殖酸(b)体系中絮体粒径的影响

Fig.2 Effect of aluminum sulfate dosage on floc size of protein (a) and humic acid (b) system

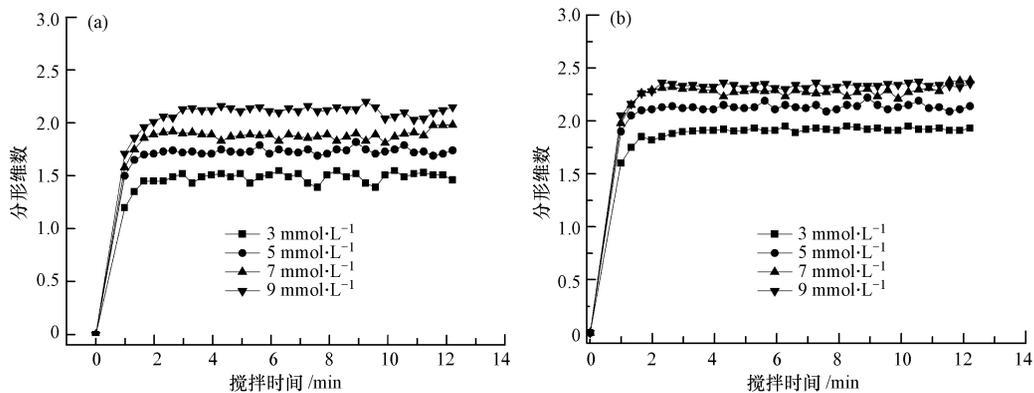


图 3 硫酸铝投加量对混凝后蛋白质(a)和腐殖酸(b)体系絮体分形维数的影响

Fig.3 Effect of aluminum sulfate dosage on the fractal dimension of floc in protein (a) and humic acid (b) system after coagulation

2.3 pH 值对不同有机体系混凝过程的影响

2.3.1 pH 值对混凝过程中有机物去除效率的影响

pH 值通常会影响到混凝剂的水解过程,是决定混凝效果的重要因素之一^[14].图 4 显示 pH 值对不同有机体系中 DOC 去除率影响较大,在 pH 值为 6 时,DOC 去除率达到最高.当硫酸铝投加量为 $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,pH 值从 7 降至 6 的过程中,BSA 和腐殖酸体系中混凝沉后水的 DOC 浓度分别从 1.47 和 $1.10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 下降至 0.96 和 $0.77 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.Hu 等人认为通过控制 pH 值可以调节单体铝的水解过程,从而起到优化混凝的作用.若将 pH 值调节至 5—7,单体铝就会水解成为 Al_{13} 聚合物,可以有效提高混凝对有机物的去除效率^[14].Yan 等人发现有机物的去除效率与混凝剂的水解行为表现出良好的相关性,铝盐对

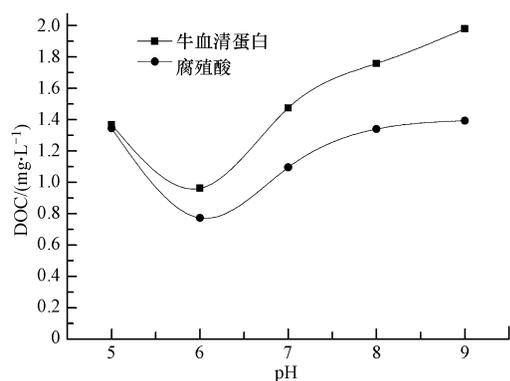


图4 pH值对混凝后有机物去除效率的影响
(硫酸铝投加量为 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig.4 Effect of pH on removal efficiency of different organic matters (Dosage of aluminum sulfate was $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)

程^[17]以及有机物的化学性质,这些因素均会对混凝后絮体形态产生影响.由于蛋白质主要通过吸附架桥机理与铝盐水解产物发生作用,而在pH值大于6时铝的水解产物主要以高聚态存在,故最终形成的絮体也较大.Liu等人的研究也发现,聚合铝混凝形成絮体明显大于硫酸铝形成絮体^[18].而在腐殖酸体系中,不同pH值条件下絮体的变化有所差异.在pH值小于6时,絮体粒径在搅拌过程中逐渐增长,在6 min后达到平衡,但当pH值大于7时,粒径呈现出先增加后减小,同时在3—4 min即达到平衡.Kuan等人的研究结果显示,在溶液pH值从4.5上升至7.0的过程中,铝盐的水解速率明显加快.在pH值小于6时,铝盐的水解速率较慢,水解平衡时间较长,故絮体的平衡时间也延长;而当pH值大于6时,铝盐的水解速率很快完成,这也表现在絮体的成长很快达到平衡^[17].此外,在低pH值条件下腐殖酸形成的絮体粒径较大,这可能是由于铝盐的水解较慢,同时低pH值条件下形成的水解产物正电荷密度较高,使得铝盐水解和腐殖酸的电中和吸附过程同步发生,形成结构比较复杂的絮体.然而,在高pH值条件下,铝盐的水解过程很快完成,腐殖酸吸附在水解聚集体的表面.

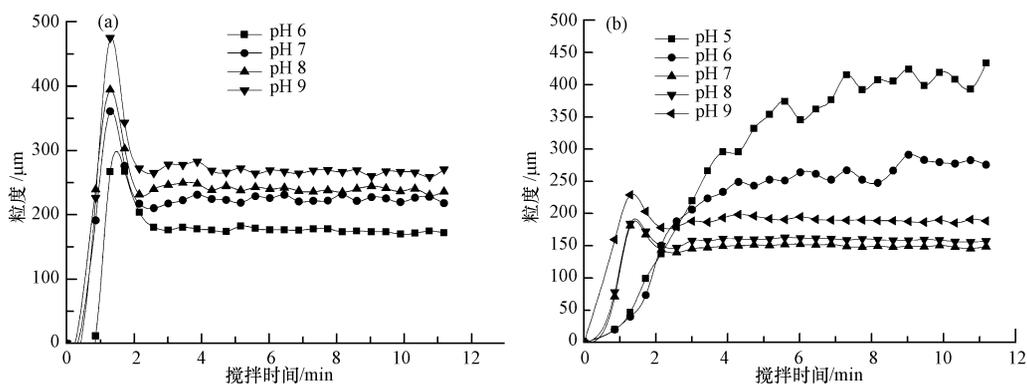


图5 pH值对硫酸铝对蛋白质(a)和腐殖酸(b)体系混凝后絮体的影响

Fig.5 Effect of pH on floc formed from protein (a) and humic acid (b) after coagulation

2.4 絮体的沉降性

絮体沉降性是影响饮用水处理效率的关键因素之一.不同有机体系下,硫酸铝混凝絮体沉降速率如图6所示.相同投加量下,腐殖酸体系中絮体沉降速率明显优于BSA体系.从外观来看,在加入硫酸铝后,腐殖酸形成絮体在经过30 min后沉降,上清液中颗粒物含量较少;而BSA混凝后体系中有明显的白色絮状物,结构松散(这和分形维数结果一致),难以沉降.此外,当硫酸铝投加量为 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,两种体系絮体的沉降速率均达到最大,这与DOC的最佳去除点相同.这可能是由于当混凝剂投加量继续增加时,絮体会变得更加致密(分形维数增大),但胶体体系的反而会导致小的颗粒物出现,这些小颗粒物

有机物的最佳去除pH值要略低于其溶解度最小时的pH 6.3.当溶液pH值高于6.3时,硫酸铝会水解成为高分子聚合物或胶体,从而能够通过架桥和网捕卷扫去除颗粒物;而当pH值低于6.3时,硫酸铝的水解产物主要为中聚态和单体态,这些形态能够通过络合、吸附、架桥和共沉淀去除有机物^[15].Zhao等人的研究也得到了类似的结论^[16].

2.3.2 pH值对混凝过程中粒径变化情况的影响

从图5可以看出,随着pH值的上升,BSA体系和腐殖酸体系呈现出不同的变化情况.当pH值从6上升到9的过程中,BSA体系的混凝平衡粒径逐渐增加,平衡粒径从 $171 \mu\text{m}$ 增加至 $270 \mu\text{m}$.需要指出的是,当pH值为5时,BSA体系中粒径无法用马尔文激光粒度仪检出.如上所述,溶液pH值不仅会影响 Al^{3+} 的水解产物,同时会影响其水解动力学过

的沉降速率较慢。

3 结论

(1) 硫酸铝混凝对腐殖酸的去除效率要高于 BSA, 当硫酸铝投加量为 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 两种体系中 DOC 的去除率均达到最高. 电中和诱导的脱稳过程在腐殖酸的混凝去除过程中占主导地位, 而吸附架桥是 BSA 去除的主要机理。

(2) 在两种体系中, 随着硫酸铝投加量的升高, 絮体粒径逐渐减小, 而分形维数增大. 相比腐殖酸体系, BSA 混凝形成絮体粒径大但分形维数更小, 同时絮体难以沉降。

(3) pH 值对不同有机体系中 DOC 去除率影响较大. 在 pH 值为 6 时, 两种体系中 DOC 去除率均达到最高。

(4) 随着 pH 值的上升, BSA 体系和腐殖酸体系呈现出不同的变化特征. 当 pH 值从 6 上升到 9 的过程中, BSA 体系粒径逐渐增加; 而在腐殖酸体系中, 在 pH 值小于 6 时, 絮体成长平衡时间延长, 同时平衡絮体粒径要明显大于 pH 值大于 7 条件下形成的絮体。

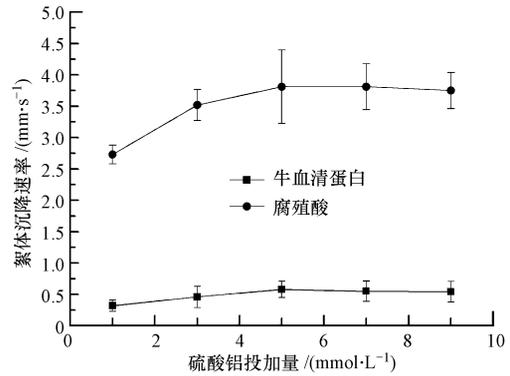


图 6 不同有机体系混凝形成絮体的沉降性
Fig.6 Effect of aluminum sulfate dosage on the settling velocity floc formed from different organic systems

参 考 文 献

- [1] Matilainen A, Vepsäläinen M, Sillanpää M. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2010, 159(2): 189-197
- [2] Jarvis P, Jefferson B, Parsons S A. How the natural organic matter to coagulant ratio impacts on floc structural properties[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39(22): 8919-8924
- [3] Edzwald J K, Benschoten Van J E. Aluminum coagulation of natural organic matter// Chemical Water and Wastewater Treatment[M]. Springer, 1990: 341-359
- [4] Wilkinson K, Negre J C, Buffle J. Coagulation of colloidal material in surface waters: The role of natural organic matter[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 1997, 26(1/4): 229-243
- [5] Korshin G V, Benjamin M M, Sletten R S. Adsorption of natural organic matter (NOM) on iron oxide: Effects on NOM composition and formation of organo-halide compounds during chlorination[J]. Water Research, 1997, 31(7): 1643-1650
- [6] 梁亮, 俞文正, 徐磊. 柠檬酸对不同混凝剂混凝效果的影响[J]. 环境科学学报, 2013, 33(9): 2428-2431
- [7] Henderson RK, Parsons S A, Jefferson B. The impact of differing cell and algogenic organic matter (AOM) characteristics on the coagulation and flotation of algae[J]. Water research, 2010, 44(12): 3617-3624
- [8] 施国键, 乔俊莲, 王国强, 等. 胞外分泌物和天然有机物对混凝的影响[J]. 环境科学, 2010, 31(3): 673-677
- [9] Glover S M, Yan Y D, Jameson G J, et al. Bridging flocculation studied by light scattering and settling[J]. Chemical Engineering Journal, 2000, 80(1/3): 3-12
- [10] 朱哲, 李涛, 王东升, 等. 阳离子型聚丙烯酰胺投加量对絮体性状特征的影响[J]. 环境化学, 2007, 26(2): 175-179
- [11] Wang D, Gregory J, Tang H. Mechanistic difference of coagulation of kaolin between PACl and cationic polyelectrolytes: A comparative study on zone 2 coagulation[J]. Drying Technology, 2008, 26(8): 1060-1067
- [12] Li T, Zhu Z, Wang D, Yao C, et al. Characterization of floc size, strength and structure under various coagulation mechanisms[J]. Powder Technology, 2006, 168(2): 104-110
- [13] Walker H W, Bob M M. Stability of particle flocs upon addition of natural organic matter under quiescent conditions[J]. Water Research, 2001, 35(4): 875-882
- [14] Hu C, Liu H, Qu J, et al. Coagulation behavior of aluminum salts in eutrophic water: Significance of Al13 species and pH control[J]. Environmental Science and Technology, 2006, 40(1): 325-331
- [15] Yan M, Wang D, Qu J, et al. Enhanced coagulation for high alkalinity and micro-polluted water: The third way through coagulant optimization[J]. Water research, 2008, 42(8/9): 2278-2286
- [16] Zhao H, Liu H, Qu J. Effect of pH on the aluminum salts hydrolysis during coagulation process: Formation and decomposition of polymeric aluminum species[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 330(1): 105-112
- [17] Kuan W H, Wang M K, Huang P M, et al. Effect of citric acid on aluminum hydrolytic speciation[J]. Water Research, 2005, 39(15): 3457-3466
- [18] Liu Y, Zhang W, Yang X, et al. Advanced treatment of effluent from municipal WWTP with different metal salt coagulants: Contaminants treatability and floc properties[J]. Separation and Purification Technology, 2013, 120: 123-128