

技术总结

具有氧化性能混凝剂的研发及对有机物的去除效果

刘海龙¹, 任宇霞¹, 焦茹媛², 王东升²

(1. 山西大学 环境与资源学院, 山西 太原 030006; 2. 中国科学院 生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: 通过将零价纳米铁(nZVI)与Al₁₃进行复配,研发了兼具原位氧化功能的高电荷聚合态混凝剂nZVI@Al₁₃,考察了nZVI、Al₁₃不同配比和pH值等因素对有机物去除效果、分子质量分布及结构组成的影响。结果表明,混凝剂复配后,Al₁₃中高聚合态铝含量增加,提高了混凝剂的混凝效率。中性条件下,腐殖酸(HA)去除率随Al₁₃投量的增加先增大后趋于平缓,Al₁₃的最佳投量为0.03 mmol/L,此时HA去除率约为70%;单独nZVI对HA的最大吸附去除率仅为10%;nZVI和Al₁₃复配后对HA的去除效果好于单独两种方式的加和,nZVI对Al₁₃的强化混凝起到协同作用。当pH值>7.0时,过多的OH⁻使得Al₁₃解聚,影响混凝效果,nZVI和Al₁₃对HA的去除效果均有所下降。当pH值<7.0时,复配混凝剂对HA的去除率均优于单独Al₁₃,最大去除率达到84%。复配混凝剂对分子质量<2 000 u的有机物的去除效果较单独Al₁₃提高了约8%。

关键词: 多功能混凝剂; 强化混凝; 氧化性能; 零价纳米铁; 低分子质量有机物

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)09-0042-06

Development of Oxidizing Coagulant and Its Organic Matter Removal Efficiency

LIU Hai-long¹, REN Yu-xia¹, JIAO Ru-yuan², WANG Dong-sheng²

(1. School of Environmental Sciences and Resources, Shanxi University, Taiyuan 030006, China;

2. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Science, Beijing 100085, China)

Abstract: A novel coagulant (nZVI@Al₁₃) with oxidizing ability was prepared by combining nZVI and Al₁₃. The effects of dosage and pH on the organic matter (OM) removal, the molecular weight distribution and the structure composition of OM were analyzed. The results showed that the concentration of high-polymeric aluminum in Al₁₃ increased after the coagulant was reconstituted, which further increased the coagulation treatment efficiency. Under neutral conditions, with the increase of Al₁₃ dosage, the HA removal efficiency was firstly increased and then stabilized. The optimal Al₁₃ dosage was 0.03 mmol/L, and the HA removal rate was approximately 70%. The adsorption removal rate on HA using nZVI alone was 10%. The removal efficiency of HA by nZVI@Al₁₃ was better than the total efficiency of nZVI and Al₁₃ when used separately. The nZVI showed a synergistic effect on Al₁₃ enhanced

基金项目: 山西省重点研发计划项目(201603D321007); 山西省科技攻关项目(20140313003-3); 山西省留学回国人员科技活动择优资助项目(2014); 山西省回国留学人员科研资助项目(2015-004); 国家自然科学基金资助项目(51778604)

通信作者: 焦茹媛 E-mail:jrylaura@163.com

coagulation. At pH > 7.0, excessive OH⁻ depolymerized Al₁₃ and decreased the coagulation effect of the coagulant, therefore the removal efficiency of HA was reduced. At pH < 7.0, the removal efficiency of HA by nZVI@ Al₁₃ was higher than using Al₁₃ separately, and the maximum removal rate reached 84%. The removal efficiency of compounded coagulants on organic matter with a molecular weight less than 2 000 u was about 8% higher than that of using Al₁₃ separately.

Key words: multi-functional coagulant; enhanced coagulation; oxidizing performance; nZVI; low molecular weight organic matter

零价纳米铁(nZVI)具有粒径小、比表面积大、磁性强、表面能高等特点,受到学者的广泛关注。目前,nZVI因巨大的比表面积被应用于水体重金属原位吸附去除。研究发现,nZVI可以在原位形成自由基^[1],可以有效去除农药等有机物。nZVI具有处理效果好、处理效率高和二次污染小等优点,是一种具有广阔应用前景的环境材料^[2]。笔者通过将nZVI与Al₁₃进行复配,研发了兼具原位氧化功能的高电荷聚合态混凝剂nZVI@ Al₁₃,赋予高分子聚合态混凝剂原位氧化性能,进而提高强化混凝对有机物的去除效果。本研究对比分析了nZVI@ Al₁₃新型混凝剂与Al₁₃混凝剂对有机物的去除效果,通过高效体积排阻色谱、三维荧光等技术分析对比不同混凝剂对水体中有机物分子质量分布及有机物组成特性的影响。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试剂:六水合氯化铝、氢氧化钠、无水硫酸钠、硝酸钡、腐殖酸、碳酸氢钠等,所有试剂均为分析纯。nZVI购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

仪器:六联混凝搅拌仪、X射线粉末衍射仪、扫描电子显微镜、全自动比表面积及微孔物理吸附仪、高效凝胶排阻色谱仪等。

1.2 模拟水样的配制

称取5 g腐殖酸(HA)固体粉末,溶于0.01 mol/L的NaOH溶液中,快速磁力搅拌至大部分固体粉末溶解,然后使用0.45 μm滤膜对悬浊液进行过滤,得到腐殖酸溶液,将此溶液稀释不同比例后标定其DOC浓度。自配水的HA浓度为2 mg/L。

1.3 混凝剂的制备

1.3.1 Al₁₃的制备及其性质

采用罗明标等^[3]的方法制备B(碱化度)=2、[Al]=0.1 mol/L的Al₁₃溶液。使用Ferron逐时光度法对制备的Al₁₃溶液进行表征,得到Al₁₃混凝剂

中Al_a、Al_b、Al_c的含量分别为13.50%、85.31%和1.19%。可以看出,溶液中Al_b含量明显高于其他两种形态,Al_b形态并不完全是Al₁₃形态,它们之间虽然具有一定的对应关系,但也存在一定差别,其中包含了一些其他低聚形态^[4]。

1.3.2 nZVI的表征

XRD测试结果表明:当扫描范围(2θ)为5°~90°时,与铁的标准PDF卡片对照可知,2θ=65°、82°左右为铁的不同晶型衍射峰,由峰型强度可知nZVI的主要成分为铁。

图1为商品nZVI的SEM照片。可以看出,单个nZVI颗粒为球形,颗粒粒径在纳米级,但是其大小不均匀(粒径在20~100 nm之间)。由于纳米颗粒比表面积大、活性高、倾向于团聚以稳定,而且nZVI具有磁性,从而更加易于团聚。

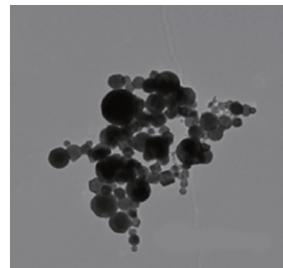


图1 商品nZVI的SEM照片

Fig. 1 SEM image of commodity nZVI

使用N₂吸附法测定自制nZVI的比表面积为6.091 6 m²/g。由BJH法计算可知,商品nZVI的孔径在2~50 nm之间,属介孔范围,介孔孔径为21.76 nm、介孔孔容为0.033 1 cm³/g。

1.4 试验方法

混凝烧杯试验预设条件:第1阶段,快速(250 r/min)预搅拌30 s,快速投入混凝剂;第2阶段,200 r/min搅拌1.5 min;第3阶段,慢速(40 r/min)搅拌15 min;最后,静沉15 min。混凝过程中,于慢速搅拌开始阶段取样测定体系的Zeta电位;静置结束后

对上清液测定 UV₂₅₄, 并进行三维荧光特征分析。

2 结果与讨论

2.1 复配混凝剂的结构特性研究

在 Al₁₃溶液中加入一定量 nZVI 固体,使得 nZVI 浓度为 1 mg/L, 25 ℃条件下,以 250 r/min 的速度摇晃 2 h, 将 nZVI 与 Al₁₃预混复配,冷冻干燥后通过透射电镜对复配混凝剂的结构特性进行表征。结果发现,对于粒径较大($d > 100$ nm)的 nZVI,复配混凝剂中主要以游离态存在;而对于粒径较小($d \leq 100$ nm)的 nZVI,复配后,nZVI 粘附在 Al₁₃表面。这主要是由于 nZVI 带负电荷(Zeta 电位为 -11.7 mV, pH 值 = 7),易与带正电荷的 Al₁₃产生静电吸附,而当颗粒粒径较大时,静电吸附力不足以抵抗重力作用。不同粒径大小的 nZVI 在复配混凝剂中的存在形态可能对其混凝作用机理产生不同影响。

为了考察 nZVI 与 Al₁₃复配(复配比例以物质的量之比计)对 Al₁₃中铝形态的影响,使用 Ferron 比色法对不同 nZVI 投加量下复配混凝剂中铝形态进行了对比,结果如图 2 所示。可以看出,随着 nZVI 比例的增加,混凝剂中聚合态铝(Al_b/Al_c)的含量有明显增高。之前的研究发现,水中投加 nZVI 会引起 pH 值的升高^[5],如式(1)所示,因此溶液中 OH⁻的增多促进了铝盐混凝剂的进一步水解聚合。聚合态铝被认为具有更高的电中和能力,同时,其预水解形态促进了混凝过程中吸附架桥作用^[6],因此可以推断,nZVI 与 Al₁₃复配在一定程度上将提高混凝剂的混凝效率。

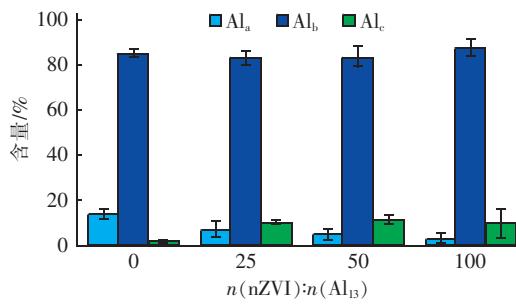
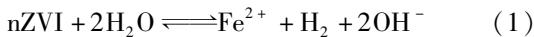


图 2 nZVI 对 Al₁₃中铝形态的影响

Fig. 2 Effect of nZVI on Al form in Al₁₃

2.2 混凝剂复配比例对去除有机物的影响

为考察不同复配比例(nZVI 与 Al₁₃的物质的量之比,下同)对混凝效果的影响,首先在 pH 值 = 7.0 条件下,针对单独 Al₁₃及单独 nZVI 体系中不同投加

量对去除有机物的影响进行了研究,结果如图 3 所示。可以看出,HA 的去除效果随 Al₁₃投加量的增加先增大后趋于平缓,其最佳投加量为 0.03 mmol/L,此时去除率约为 70%。单独 nZVI 对 HA 的去除主要通过吸附作用,30 min 反应时间(与混凝时间相一致)的吸附效果有限,随着其投加量增大至 100 mg/L,最大吸附去除率仅为 10%。究其原因,nZVI 巨大的比表面积提供吸附位点,初始投加 nZVI 时,HA 被吸附在反应位点上;但随着投加量逐渐增大,纳米铁颗粒之间发生团聚,相对比表面积降低,因此对有机物的吸附量逐渐减少。

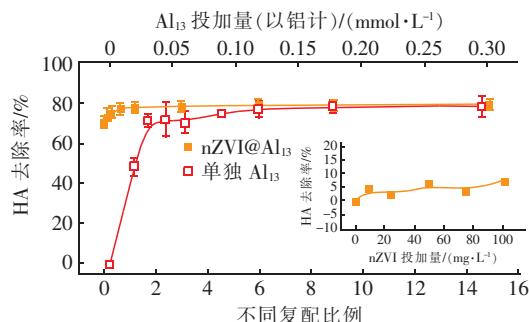


图 3 混凝剂复配比例对去除有机物的影响

Fig. 3 Effect of mixture ratio on organic matter removal by compound coagulant

选择 0.03 mmol/L 的 Al₁₃与 nZVI 进行不同比例的复配,其中 nZVI 投加量为 0.1 ~ 25 mg/L。可以看出,随着 nZVI 比例的增大,复配混凝剂对 HA 的去除效果逐渐增大,当 nZVI 投加量达到 2 mg/L 时,去除率基本稳定,由 70% 上升至 79.4%。

从试验结果可以发现,nZVI 和 Al₁₃以最佳配比(2 mg/L 的 nZVI 与 0.03 mmol/L 的 Al₁₃)复配后对 HA 的去除效果好于单独 nZVI 和单独 Al₁₃去除 HA 的加和,nZVI 对 Al₁₃的强化混凝起到协同作用。结合图 3 结果,nZVI 的存在促进了 Al₁₃中 Al_b/Al_c 含量的升高。大量研究表明^[7],羟基聚合铝表面含有大量的活性羟基基团,具有较强的吸附和电中和能力。之前的研究发现,相比于卷扫网捕,电中和机理下更利于溶解性有机物(DOC)的去除^[8]。因此,nZVI 的加入提高了 Al₁₃中有效成分的含量,促进了对 HA 的去除。

2.3 pH 值对复配混凝剂去除有机物的影响

水体 pH 值的变化影响着混凝过程及混凝机理^[9]。不同 pH 值条件下铝的水解形态会发生变化。之前研究发现^[10],酸性 pH 值范围,水解铝离

子主要以阳离子形式存在,随着pH值的升高,铝盐水解产物所带正电荷逐渐减少,并在pH值为6.0~6.5时达到最低的溶解度,因此,当pH值<6.0时电中和机理占主导。随着pH值继续升高,高聚合态水解产物进一步形成,水体颗粒物易被吸附进而发生共沉淀,因此卷扫网捕为主要机理,直到pH值达到8.0后 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 成为主要水解形态^[7]。不同pH值条件下铝的水解形态不同,形成的絮体形态也会发生变化^[11~12]。因此,本研究选择pH值范围为5.5~8.0,研究了不同pH值对复配混凝剂去除HA的影响,结果见图4。

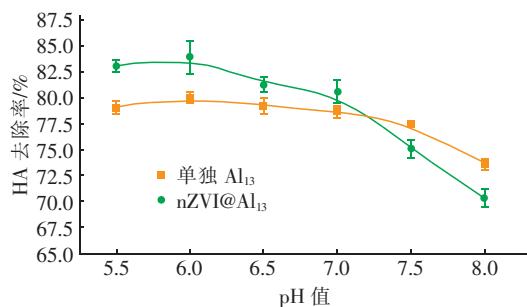


图4 pH值对复配混凝剂去除有机物的影响

Fig. 4 Effect of pH on organic matter removal by compound coagulant

对比单独 Al_{13} 及复配混凝剂对HA的去除效果随pH值的变化,可以看出两种混凝剂在偏酸性条件下的混凝效果均好于碱性条件下的,pH值=6.0时均有最佳的混凝去除效果,特别对于复配混凝剂,当pH值<7.0时,其混凝效果均优于单独 Al_{13} 混凝剂,对HA的最大去除率达到84%。一般来说, Al_{13} 在不同pH值条件下性质相对稳定^[13],中性及酸性条件更利于其发挥自身较高正电荷的优势,通过吸附电中和作用对有机物进行去除。此外,研究表明^[14],低pH值条件会促进nZVI的腐蚀,生成 Fe^{2+} 并释放电子。在氧气存在条件下,通过电子的转移,水中 H^+ 的增多进一步促进了 H_2O_2 的生成,而 H_2O_2 与 Fe^{2+} 则可通过芬顿反应对有机物进行氧化降解。因此,低pH值条件下,复配混凝剂展现出更强的有机物去除优势。

当pH值>7.0时,两种混凝剂对HA的去除效果均有所下降,相比而言,单独 Al_{13} 在碱性条件下的混凝效果略优于复配混凝剂。尽管 Al_{13} 相对稳定,但较高pH值条件下,过多的 OH^- 会导致 Al_{13} 解聚^[7],对其电中和能力产生一定的影响。同样地,

对于复配混凝剂,虽然nZVI在一定程度上促进了 Al_b/Al_c 的生成,但过多的阴离子仍会导致聚合体的解聚,不利于其混凝效果的发挥。

2.4 对不同分子质量有机物的去除效果

2.3节发现,复配混凝剂可同时发挥氧化剂的功能,而芬顿氧化对有机物的去除基本无选择性,为了验证复配混凝剂对有机物去除是否存在选择性,在pH值=6.0条件下,针对单独 Al_{13} 与复配混凝剂对不同分子质量有机物的去除进行了研究。结果表明,pH值=7.0条件下,最佳复配比例的混凝剂与单独 Al_{13} 对HA的去除趋势相似,两种混凝剂均可对分子质量为2 000~10 000 u的有机物进行有效去除,其去除率接近100%,这与之前的研究报道一致^[15];而对于分子质量<2 000 u的有机物,复配混凝剂展现出更好的去除优势,其去除率较单独 Al_{13} 提高了约8%。

综上可以看出,复配混凝剂不仅具备传统混凝剂对高分子质量有机物去除效果显著的优势,同时还兼备了氧化剂的功能,对低分子质量有机物的去除效果有一定的提高。但是,复配混凝剂对分子质量<2 000 u的有机物的去除率仍不足50%,这主要是由于复配混凝剂原位形成 H_2O_2 及 Fe^{2+} ,除了受pH值的影响,水中溶解氧也是其限制因素。在未来的研究中,还需要进一步探究溶解氧的影响以优化复配混凝剂的氧化性能。

2.5 三维荧光特征分析

通过三维荧光的检测,分析不同混凝剂处理前后荧光光谱的变化,结果见图5。原水出峰主要在腐殖酸类位置,与实际情况一致。与原水对照,pH值=6.0条件下,投加不同混凝剂后沉后水的荧光光谱出峰位置接近,只是响应强度发生改变。从荧光响应角度看,混凝分离过程中产生荧光效应的物质结构未发生改变,沉淀分离是造成荧光响应值下降的主要原因。单独投加nZVI后水样荧光强度变化不明显,说明其对水中有有机物的去除效率较低,这是由于nZVI对水体中有机物的吸附作用有限;单独投加 Al_{13} 条件下,荧光强度有显著下降, Al_{13} 对大部分腐殖酸类有机物有较好的去除效果,其最高荧光强度为469.5(Em/Ex=420/265 nm);复配混凝剂处理出水的荧光强度较单独 Al_{13} 略有下降,其最高荧光强度为436.5(Em/Ex=415/255 nm),说明复配混凝剂优于两种混凝剂的单独作用,与2.3节结

论一致。

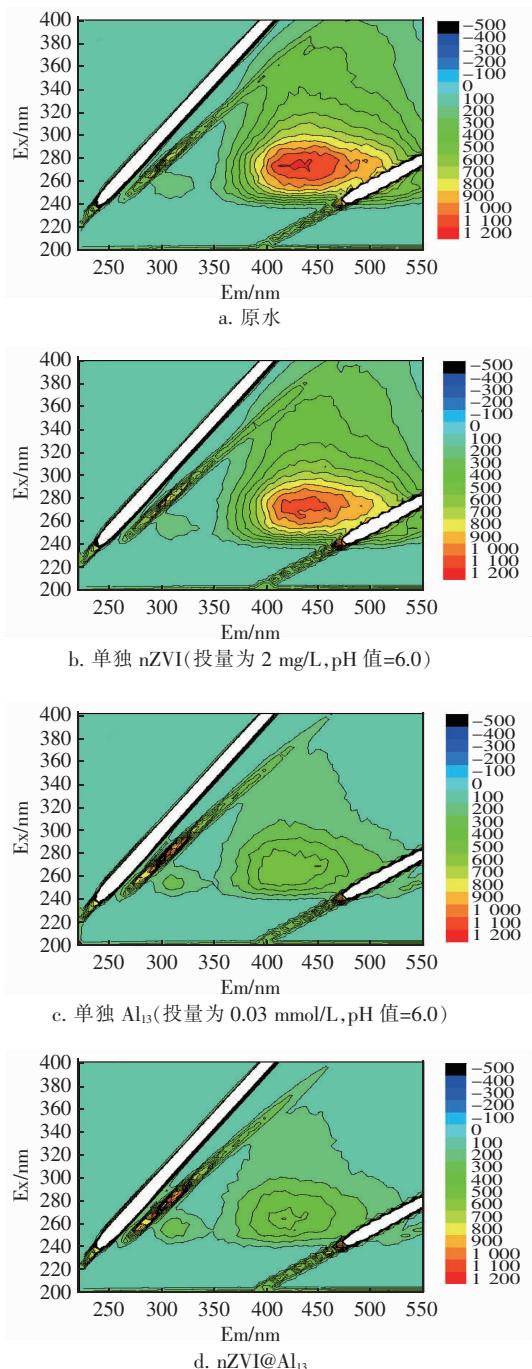


图5 原水及混凝沉后水的三维荧光图谱

Fig. 5 3D-EEM of raw water and sedimentation tank effluent

3 结论

① nZVI 和 Al_{13} 复配后, 小颗粒纳米铁以静电作用吸附在 Al_{13} 表面, 大颗粒纳米铁由于重力作用以游离态存在; 纳米铁的投加使得 Al_{13} 中高聚合态铝含量增加, 这在一定程度上提高了混凝剂的混凝

效率。

② 在 $\text{pH} = 7.0$ 条件下, HA 的去除效果随 Al_{13} 投加量的增加呈先增大后趋于平缓的趋势, 其最佳投加量为 0.03 mmol/L , 此时去除率约为 70%。单独 nZVI 进行混凝处理时, 当其投加量增大至 100 mg/L 时, 最大吸附去除率也仅为 10%。这是由于 nZVI 投量增大, 颗粒间发生团聚, 相对比表面积减小, 对 HA 的吸附量随之减少。nZVI 和 Al_{13} 复配后对 HA 的去除效果好于两种方式单独去除 HA 的加和, nZVI 对 Al_{13} 的强化混凝起到协同作用, 这是由于 nZVI 的存在促进了 Al_{13} 中 Al_b/Al_e 含量的升高, Al_b/Al_e 通过电中和作用可有效去除溶解性有机物。

③ 在 $\text{pH} < 7.0$ 条件下, 复配混凝剂对 HA 的去除率均优于单独 Al_{13} , 最大去除率达到 84%。这是由于酸性条件更利于 Al_{13} 发挥其电中和作用, 且 nZVI 可原位生成自由基。当 $\text{pH} > 7.0$ 时, 过多的 OH^- 使得 Al_{13} 解聚, 影响混凝效果, 两种混凝剂对 HA 的去除效果均有所下降。

④ 混凝剂对大分子有机物的去除率接近 100%, 复配混凝剂对分子质量 $< 2000 \text{ u}$ 的有机物的去除效果较单独 Al_{13} 提高了约 8%。复配混凝剂不仅具备传统混凝剂对高分子质量有机物去除效果显著的优势, 同时还兼备了氧化剂的功能, 对低分子质量有机物的去除效果有一定的提高。

参考文献:

- [1] 艾智慧, 贾法龙, 张礼知. 常温常压纳零价铁活化分子氧矿化三嗪类除草剂新策略 [J]. 环境化学, 2016, 35 (10): 1977–1984.
Ai Zhiwei, Jia Falong, Zhang Lizhi. New strategy for mineralization of herbicides with s-triazine ring with nZVI under room pressure and temperature [J]. Environmental Chemistry, 2016, 35 (10): 1977–1984 (in Chinese).
- [2] 程荣, 王建龙, 张伟贤. 纳米金属铁降解有机卤化物的研究进展 [J]. 化学进展, 2006, 18 (1): 93–99.
Cheng Rong, Wang Jianlong, Zhang Weixian. The research progress on degradation of halogenated organic compounds by nano iron [J]. Progress Chemistry, 2006, 18 (1): 93–99 (in Chinese).
- [3] 罗明标, 王趁义, 刘淑娟, 等. 聚合 Al_{13} 晶体的制备及表征 [J]. 无机化学学报, 2004, 20 (1): 69–73.
Luo Mingbiao, Wang Chenyi, Liu Shujuan, et al.

- Preparation and characterization of polynuclear Al_{13} species [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2004, 20(1): 69–73 (in Chinese).
- [4] 高宝玉,岳钦艳,王占生,等.聚硅氯化铝(PASC)的形态分布及转化规律Ⅲ. Al-Ferron逐时络合比色法与 ^{27}Al -NMR法的比较[J].环境化学,2000,19(1):13–17.
- Gao Baoyu, Yue Qinyan, Wang Zhansheng, et al. Study on the species distribution and transformation of polyaluminum silicate chloride (PASC) Ⅲ. The comparison of species distribution in PASC and PAC determined by Al-Ferron complexation timed spectrophotometric method with that by ^{27}Al -NMR method [J]. Environmental Chemistry, 2000, 19 (1) : 13 – 17 (in Chinese).
- [5] Agrawal A, Tratnyek P. Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal [J]. Environ Sci Technol, 1995, 30: 153 – 160.
- [6] 赵华章,杨宏伟,蒋展鹏,等.混凝沉淀过程中铝系混凝剂的形态转化规律[J].中国环境科学,2005,25(2):183–187.
- Zhao Huazhang, Yang Hongwei, Jiang Zhanpeng, et al. Transformation rule of aluminum form Al-based coagulation and sedimentation process [J]. China Environmental Science, 2005, 25 (2) : 183 – 187 (in Chinese).
- [7] 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,1993,12(5):373–378.
- Feng Li, Luan Zhaokun, Tang Hongxiao. The study on speciation analysis methods for hydrolysis polymerization of aluminum [J]. Environmental Chemistry, 1993, 12 (5) :373 – 378 (in Chinese).
- [8] Jiao R Y, Fabris R, Chow C W K, et al. Roles of coagulant species and mechanisms on floc characteristics and filterability [J]. Chemosphere, 2016, 150: 211 – 218.
- [9] 王萌萌,高宝玉,曹百川,等.无机-有机复合混凝剂处理夏季引黄水库水的对比研究[J].中国环境科学,2012,32(2):242–248.
- Wang Mengmeng, Gao Baoyu, Cao Baichuan, et al. Comparison of two inorganic-organic composite coagulants in treating reservoir raw water from the Yellow River [J]. China Environmental Science, 2012, 32(2) :242 – 248 (in Chinese).
- [10] Yang Z L, Gao B Y, Yue Q Y. Coagulation performance and residual aluminum speciation of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and polyaluminum chloride (PAC) in Yellow River water treatment [J]. Chem Eng J, 2010, 165: 122 – 132.
- [11] Hu C Z, Liu H J, Qu J H, et al. Coagulation behavior of aluminum salts in eutrophic water: significance of Al_{13} species and pH control [J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(1) :325 – 331.
- [12] May H M, Helmke P A, Jackson M L. Gibbsite solubility and thermodynamic properties of hydroxy-aluminum ions in aqueous solution at 25 °C [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1979, 43(6) :861 – 868.
- [13] Xu W Y, Gao B Y, Yue Q Y, et al. Effect of shear force and solution pH on flocs breakage and re-growth formed by nano- Al_{13} polymer [J]. Water Res, 2010, 44 (6) : 1893 – 1899.
- [14] 曾慎亮,翁秀兰,童玉贵,等.绿色合成纳米铁同时去除水体中的Pb(Ⅱ)和Cd(Ⅱ)[J].环境科学学报,2015,35(11):3538–3544.
- Zeng Shenliang, Weng Xiulan, Tong Yugui, et al. Simultaneous removal of Pb (Ⅱ) and Cd (Ⅱ) from aqueous solution by green synthesized iron nanoparticle [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, 35 (11) : 3538 – 3544 (in Chinese).
- [15] Jiao R Y, Chow C W, Xu H, et al. Organic removal assessment at full scale treatment facilities using advanced organic characterization tools [J]. Environ Sci Process Impacts, 2014, 16(10) :2451 – 2459.



作者简介:刘海龙(1971—),男,山西太原人,博士,教授,主要研究方向为水处理机制及应用技术。

E-mail: hliu827@aliyun.com

收稿日期:2018–10–15