Al_{13}形态的凝胶层析分离及分离级分特性对比

初永宝 , 高宝玉 * ,岳钦艳 ,王曙光 ,王燕
(山东大学环境科学与工程学院 ,济南 250100)

摘要 :采用聚丙烯酰胺凝胶柱层析法分离纯化聚合氯化铝(PAC) 中的 Al_{13}形态 ,并采用 Al-Ferron 逐时络合比色法 、透射电镜 (TEM) 和 ZATESIZER 测定仪对分离纯化过程中所得 3 个级分进行了分析表征和电荷特性的研究 ;采用烧杯实验法对 3 个级分处理实际和模拟水样的混凝效果进行了对比性研究 . Al-Ferron 逐时络合比色法和 TEM 结果表明 ,在层析法分离中级分随着洗脱时间延长按分子的大小依次洗脱下来 ,因此截取中间组分即可得到含量 95 %左右的纳米 Al_{13}形态 ;电荷特性和混凝效果研究结果表明 ,第 3 个级分其他两者具有更好的除浊 、除腐殖酸和脱色效果 ,并且具有更强的电中和能力 ,因此 Al_{13}形态是一种具有较高正电荷和较高的水解稳定性以及宽的 pH 适用范围 ,在给水和废水处理中是一种较为有效的 Al 形态 .

关键词 : Al_{13}形态 ;分离纯化 ;聚合氯化铝(PAC) ;柱层析
中图分类号 : X703.5 文献标识码 : A 文章编号 :0250-3301(2005)03-0087-05

Purification of Al_{13} Species in Polyaluminum Chloride (PAC) by Column Chromatography and the Character of the Fractions

CHU Yong-bao , GAO Bao-yu , YUE Qin-yan , WANG Shu-guang , WANG Yan
(School of Environmental Science and Engineering , Shandong University , Jinan 250100 ,China)

Abstract : The polynuclear keggin species , $Al_{12}AlO_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$ (Al_{13}) , was separated and purified from polyaluminum chloride (PAC) by column chromatography method . The three fractions were characterized by Al-Ferron timed complexation spectrophotometry , TEM and ZATESIZER tester . Jar tests were performed to test the coagulation efficiency of the three fractions in treating synthetic or actual water samples . The results show that the sample purified by the column chromatography method influenced by the size of the species . The bigger molecules were eluted first , then the smaller ones . Al_{13} would be obtained by taking out the middle fraction . Compared with the other two fractions , the third fraction gives the best results for turbidity , humic acid and color removal , and achieves the highest charge-neutralizing ability . Al_{13} species is a higher positive-charged species and can be applied in a wide pH range , and it is much more steady in hydrolyzing process and most effective polymeric Al species in water and wastewater treatment .

Key words : Al_{13} species ; separation and purification ; polyaluminum chloride (PAC) ; column chromatography

无机高分子絮凝剂聚合氯化铝(Polyaluminum Chloride , PAC) 是目前水处理混凝技术领域中常用的一种无机混凝剂 ,它在水溶液中经过水解-聚合作用形成的羟基多核配合物 ,由单体 、二聚体 、多聚体及部分聚十三铝(用 Al_{13}表示) 等铝的羟基配合物组成[1] , 其优势形态被视为 Al_{13}或 Al_b . 其中 Al_{13}即 $Al_{12}AlO_4(OH)_{24}^{7+}$的粒度已鉴定为约 2.5nm ,并易结合成线性及枝状的聚集体 , Al_{13}的聚集体尺寸通常在几十至几百 nm[2] .

然而 ,大量的研究均基于对多种铝形态的混合物的化学物理研究 ,其研究结果必然是多种形态共同作用所产生的 .在使用 PAC 进行实际水处理时 ,也是多种 Al 形态共同发挥作用取得最终处理效果 , Al_{13}仅为其中重要成分之一 ,所以并没有足够的理论依据证明 Al_{13}的有效性 .因此开展 Al_{13}的分离纯化技术及 Al_{13}的结构 、形态和混凝效果方面的研究 ,可以为 PAC 在水处理领域的应用提供更有效的理论依据 .目前已有报道的分离方法主要有层析法[3,4] 、SO_4^{2-}/Ba^{2+}置换法[5] 和乙醇-丙酮混合溶剂法[6] .其中层析法分离产品纯度高 ,且品稳定性好 ,作为实验室研究不失为一种首选的分离方法 .

因此本文采用聚丙烯酰胺凝胶柱层析分离法从 PAC 中分离提纯纳米 Al_{13}形态 .并对纳米 Al_{13}形态以及分离过程中所得各级分的电荷特性和混凝效果作了对比性研究 .

1 实验部分

1.1 实验仪器及材料

收稿日期 :2004-09-14 ;修订日期 :2004-10-30
基金项目 : 国家高技术研究发展计划 (863 计划) 项目 (2002AA601290-5) ; 高等学校博士点专项科研基金资助项目 (20020422001) ; 山东省自然科学基金项目 (Y2002B03) .
作者简介 : 初永宝(1977 ~) ,女 ,博士研究生 ,山东淄博人 .主要从事水处理药剂的研究工作 .
* 通讯联系人 : 0531-8364832 , E-mail : bygao@sdu.edu.cn

UV-754 型分光光度计, JEM-100CXⅡ透射电子显微镜, ZETASIZER 3000HS 型测定仪, DC-506 型六联变速搅拌机, YZD-1A 型液体浊度仪, 层析柱(φ16×500).

$AlCl_3 \cdot 6H_2O$(AR), NaOH (AR), Bio-Gel P-100 型凝胶

1.2 实验方法

(1) PAC 制备工艺及 Al_{13} 形态分离纯化方法 将适量 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$(分析纯)溶解于水中, 制备成 1 mol·L^{-1} 的浓储备液. 从中移取一定体积的储备液于三口烧瓶中, 加适量的去离子水稀释, 在快速搅拌条件下采用微量自动滴定仪微量滴加 2.5 mol·L^{-1} NaOH 溶液至碱化度(B)为 2.5, 滴碱速度为 0.08 mL·min^{-1}. 整个过程保持 75 ℃恒温, 最终制备出浓度为 0.1 ~ 0.25 mol·L^{-1} 的 PAC 溶液. 将制备的产品置于冰箱中冷藏保存, 静置熟化 24h 后, 进行形态与总铝浓度的测定与表征, 以待分离纯化使用.

将凝胶室温下润胀 24h, 采用真空泵脱除凝胶中气体后, 进行装柱[7]. 装柱过程一定要连续不断, 以免凝胶分层. 吸取一定量待纯化 PAC 溶液小心均匀地滴加在柱头凝胶表面, 打开柱下端阀门, 液面恰好渗入凝胶床, 关上出口阀. 用最少量的去离子水洗残留在柱壁上的 PAC 溶液, 同样使洗液刚好渗入凝胶表面后关上出口阀. 采用脱气及去离子水为流动相, 在室温下进行重力洗脱, 进行级分分离.

(2) Al_{13} 形态表征与鉴定方法 采用 Al-Ferron 逐时络合比色法[8]对分离级分中铝形态进行分析鉴定. 同时 TEM 对其形态、结构进行表征.

(3) Zeta 电位测定方法 将级分稀释成不同 Al 浓度的溶液, 缓慢搅拌 0.5h, 用 ZETASIZER 3000HS 型测定仪测定浓度和 pH 值对 Zeta 电位的影响.

(4) 混凝效果实验方法 在六联搅拌机快速搅拌下(120r·min^{-1})向 500 mL 水样中加入一定量的混凝剂(以 Al_2O_3 计), 快速搅拌 1 min 后, 取样采用 ZETASIZER 3000HS 型测定仪测 Zeta 电位, 继续快搅 2 min, 转入慢搅(40 r·min^{-1}) 12 min, 静置沉降 25 min 后, 取上清液测有关水质参数.

2 结果与讨论

2.1 聚丙烯酰胺凝胶柱层析法分离 PAC 的形态分布及形态结构表征结果

凝胶柱层析分离法是根据被分离物由于分子大小的差异在柱中停留时间不同而取得分离的. 因此, 随着溶剂洗脱过程的进行, PAC 中不同大小的分子以不同的时间流出层析柱, 收集合适的级分, 即可取得需要的高 Al_{13} 含量的产品.

通过改变洗脱液的流速和收集级分时间间隔等实验条件, 最终取得最佳分离条件如下: 在进样量为 20 mL(0.1 mol·L^{-1} PAC)条件下, 流速控制为 90 mL·h^{-1}, 洗脱 3h 后, 每 40 mL 收集一次级分, 共收集 3 个级分. 将收集的级分用 Al-Ferron 逐时络合比色法作 Al 形态分布的测定, 并且采用透射电镜进行形态和结构的观察.

表 1 和图 1 分别是分离所得 3 个级分的形态分布以及形态结构的透射电镜照片. 由表 1 可以看出, 其中级分 1(1 号)的主要成分是 Al_c, 级分 2(2 号)中 Al_b 含量增多, 而级分 3(3 号)中主要成分为 Al_b. 由此可见随着洗脱时间的延长较大分子的物质 Al_c 先被洗脱出来, 随后 Al_b 逐渐被洗脱, 并且可达到 95 %左右的分离效果. 有研究表明[9], Al_b 聚合形态与 Al_{13} 具有良好的线性相关关系, 因此可以认为测定结果中的 Al_b 含量即为 Al_{13} 形态的含量, 这在先前的实验中也已得到验证[10]. 从图 1 中的电镜照片可以明显地看出, 3 个级分都是呈枝状结构存在的, 尺寸是由大到小依次递减的, 这与层析分离法的基本原理也是相一致的.

表 1 凝胶柱层析法对 PAC 中有效成分的分离结果

Table 1 The distribution of Al species in the purified samples separated using gel column chromatography method

形态分布/%	随洗脱时间所收集的样品		
	1 号	2 号	3 号
Al_a	1.1	2.2	1.0
Al_b	35.8	74.9	94.8
Al_c	63.1	22.9	4.2

2.2 电荷特性研究结果

在水的絮凝处理中, 水中污染物与絮凝剂发生电中和脱稳是絮凝的一个重要环节, 而胶体颗粒的脱稳状况与投加的混凝剂的荷电情况有关, 因此对于混凝剂本身的电动特性也是一个十分重要的研究内容. 在 PAC 水溶液中, Al(Ⅲ)水解沉淀物的表面将会吸附一定数量溶解态的水解产物, 因而测定其 Zeta 电位变化趋势, 便可大致说明混凝剂溶解态产物的荷电变化情况. 图 2 是分离所得 3 个级分水解产物的 Zeta 电位随投加量的变化趋势图, 从图 2 可以看出, 随着投加量的增加, 3 个级分水解产物的 Zeta 电位值都呈增大的趋势. 并且在整个投加量范围内 3 号级分表现出明显的正电荷特性, 其 Zeta 电

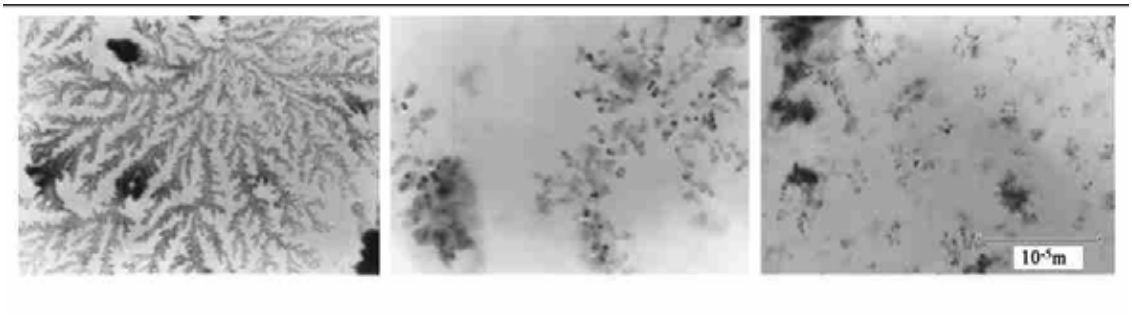

图 1　凝胶柱层析法分离 PAC 级分在不同洗脱体积(V_e/ mL)所收集级分的 TEM 图 (× 2900)

Fig .1　TEM photographs of the purified samples separated using gel column chromatography method (× 2900)

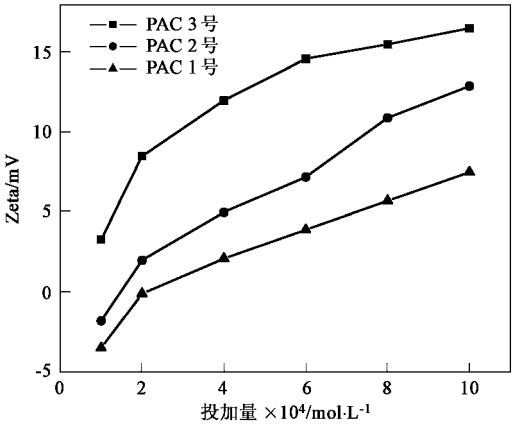

图 2　Zeta 电位与投加量的关系

Fig .2　The relation of Zeta potential and the dosage of coagulants

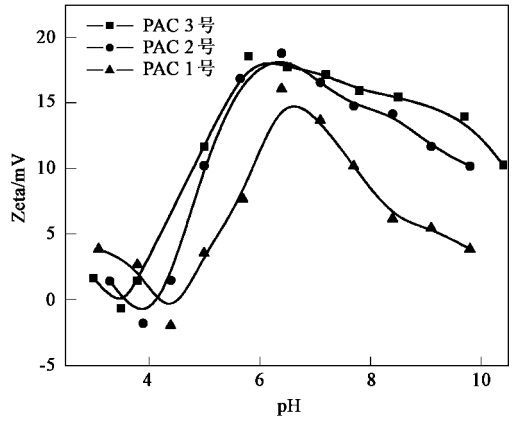

图 3　Zeta 电位与 pH 值的关系

Fig .3　The relation of Zeta potential and the pH value

位要明显的高于其他两者 .图 3 是三者水解产物的 Zeta 电位随 pH 值的变化趋势图 ,如图所示 ,三者水解产物的 Zeta 电位在 pH = 6 左右达到最大值 ,这说明此条件下溶液中是以高电荷多核络合物为优势形态 .从图中还可以看出 ,在所测定的 pH 范围内 ,3 号的水解产物的 Zeta 电位值要明显的高于其他两者 ,且随着 pH 的升高其水解产物的 Zeta 电位值降低趋势比较平缓 ,能够始终表现出较高的正电性 .综上可以说明 , Al_{13}形态较 PAC 中其他形态具有更高的水解稳定性和更宽的 pH 适用范围 .

2.3　实际地表水除浊效果研究

实际地表水样为山东济南段黄河水 ,原水浊度和 pH 值分别为 151.0 NTU 和 8.12 .对 3 个级分处理该水样的除浊效果进行了对比性研究结果如图 4 所示 .从图中可以看出 ,1 号和 3 号级分的除浊效果要明显地优于 2 号 ,因为 3 号级分以 Al_b 为主要成分 ,也就是以 Al_{13}为其主要聚合物形态 ,所以比其它两者表现出更强的电中和作用 .对于 1 号级分 ,虽然其中 Al_{13}形态的含量最低 ,其本身的正电性要较其他 2 个组分差些 ,但由于它是在分离过程中最先洗脱出来的成分 ,所以其分子体积最大且其中的凝胶态以及大分子聚合物含量也是最高 ,因此具有较强的网捕卷扫作用 .虽然 2 号级分的 Al_{13}含量较 1 号要高些 ,但其网捕卷扫作用相对弱得多 ,所以在处理实际黄河废水的过程中其电中和作用不能充分发挥

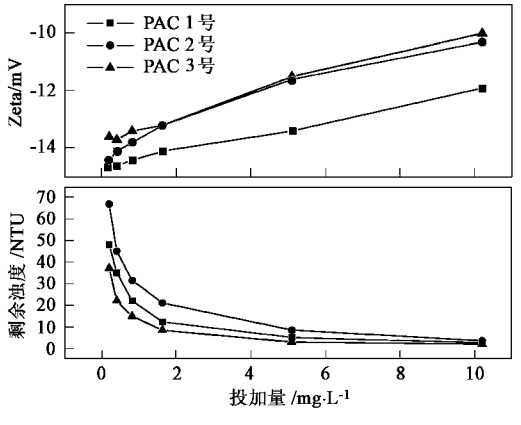

图 4　剩余浊度 、Zeta 电位与投加量的关系

Fig .4　The relation of residual turbility ,Zeta potential and the dosage of coagulants

出来.另外还可以看出,当水样中的絮体还呈负电性的时候,已经达到了很好的除浊效果.这表明,无论是 Al_{13}还是普通的 PAC 在水处理絮凝过程中,以电中和和吸附架桥为主要作用机理.

2.4 高岭土和腐植酸混合模拟水样的除浊和脱色效果研究

以 1∶1 的自来水与去离子水调配成高岭土和腐植酸含量分别为 50 mg·L^{-1}和 10 mg·L^{-1}的模拟有色悬浊水样,原水浊度、在 254nm 处的吸光度和 pH 分别为 31.0 NTU,0.203 和 7.15.对 3 个级分处理该水样的除浊和脱色效果进行了对比性研究,结果如图 5 所示.从图中可以看出,3 号级分较 1 号和 2 号具有更好的除浊和脱色效果.这进一步说明, Al_{13}形态在混凝性能方面要优于含较低 Al_{13}的 PAC 产品,并且进一步验证了 Al_{13}是给水和废水处理中的一种较为有效的 Al 形态.

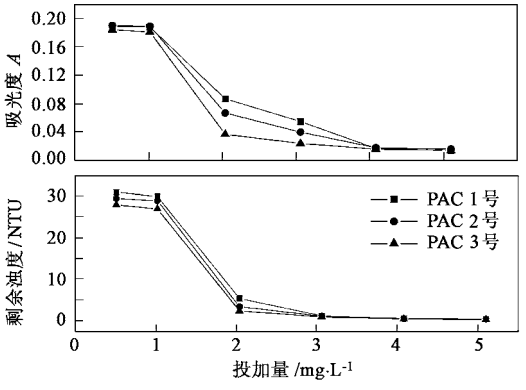

图 5 剩余浊度、吸光度与投加量的关系

Fig.5 The relation of residual turbility, absorbency and the dosage of coagulants

2.5 染料废水的脱色效果研究

将 1g 活性翠蓝(K-GL)染料溶于 10L 自来水中,配制成模拟染料废水,最大吸收波长 598nm,原水吸光度和 pH 分别为 1.212 和 7.89.对 3 个级分处理该水样的脱色效果进行了对比性研究,结果如图 6 所示.从图中可以看出,随着药剂投加量的增加,脱色率以及混凝过程中水样絮体的 Zeta 电位值呈现出明显的升高趋势.其中 3 号级分比 1 号、2 号具有更强的脱色效果以及电中和能力.对于 3 号级分当投加量在 60 mg·L^{-1}时,已取得了接近 100 %的脱色率,然而对于 1 号和 2 号级分其投加量要达到 80 mg·L^{-1}和 100 mg·L^{-1}时才能取得同样的效果.以上结果进一步表明,在通常情况下纳米 Al_{13}形态是 PAC 中具有较高正电荷和较好水处理效果的一种形态.

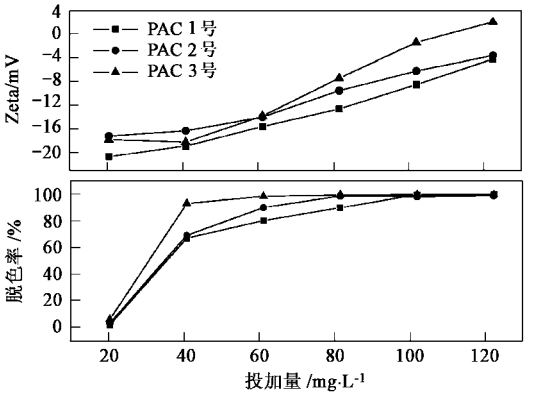

图 6 脱色率、Zeta 电位与投加量的关系

Fig.6 The relation of color removal rate, Zeta potential and the dosage of coagulants

在实际废水处理中除了投加量之外,实际操作的 pH 值对处理效果的影响也是非常关键的,所以本实验中还进一步考察了 pH 的变化对 Al_{13}形态处理模拟废水效果的影响,结果如图 7 所示.由试验结果可以看出,在实验的 pH 范围内,混凝过程中水样絮体 Zeta 电位无论在何 pH 的条件下,都是随投加量的增加呈上升的趋势,并且随着 pH 的增加,Zeta 电位出现整体下降的趋势.然而从脱色效果试验结果中可以看出,只有在低投加量时,随着 pH 的变化,脱色效果的差异比较大,当投加量达到 60 mg·L^{-1}时脱色率基本不再受 pH 的影响,其脱色率基本可以达到 100 %.这主要是由于,在低投加量时电中和作用在混凝过程中占主导地位[11],此时 pH

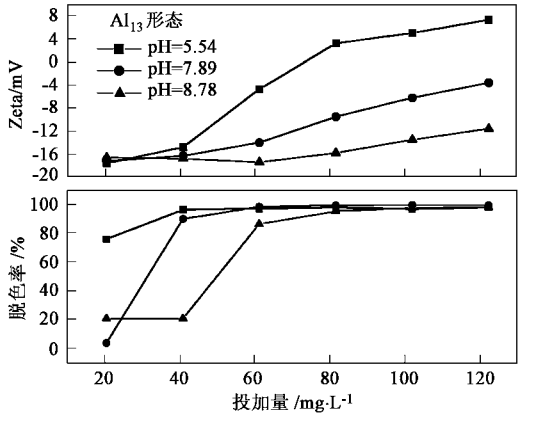

图 7 脱色率、Zeta 电位与 pH 的关系

Fig.7 The relation of residual turbility, Zeta potential and the pH value

变化影响了纳米 Al_{13} 形态电荷特性,从而影响到脱色效果.当投加量增大到一定程度后,主要是网捕卷扫为主要作用机制了,因此脱色效果基本不再受 pH 的变化影响.

3　结论

综上所述,聚合氯化铝中 Al_{13} 形态具有更好的除浊、除腐殖酸和脱色效果并且具有更强的电中和能力和较宽的 pH 应用范围,因此可认为 Al_{13} 形态是一种具有较高正电荷和较高的水解稳定性,在给水和废水处理中的一种较为有效的 Al 形态.

参考文献:

[1] Bertsch P M. Conditions for Al_{13} polymer formation in partially neutralized aluminum solutions[J]. Soil Sci. Am. J.,1987, **51**: 825 ~ 829.

[2] 汤鸿霄,栾兆坤. 聚合氯化铝与传统混凝剂的凝聚-絮凝行为差异.环境化学[J], 1997,**16**(6):497 ~ 505.

[3] Akitt J W, Farthing A. Alnminum-27 NMR studies of the aluminum(Ⅲ)[J]. Partz-5, J.C.S. Dalta Trans.,1981,1606 ~ 1626.

[4] William E E S, Lon V. Characterisation of a partially neutralized aluminium solution using gel-filtration chromatography[J]. Analyst, 1990, **115**: 1177 ~ 1180.

[5] 王东升,汤鸿霄,高琼,等. Al_{13}形态分离纯化方法的初步研究[J].环境化学,2000,**19**(5):389 ~ 394.

[6] 赵华章,栾兆坤,王曙光,等. Al_{13}形态的分离纯化与表征[J].高等学校化学学报,2002,**23**(5):751 ~ 755.

[7] 施良和. 凝胶色谱法[M].北京:科学出版社. 1980. 178 ~ 179.

[8] 冯利,栾兆坤,汤鸿霄. 铝水解聚合形态研究方法的对比[J].环境化学,1993,**12**(5):373 ~ 379.

[9] Parker D R, Bertsch P M. Formation of the Al_{13} Tridecameric polycation under diverse synthesis conditions[J]. Environ. Sci. Technol., 1992, **26**(5):914 ~ 921.

[10] 初永宝,高宝玉. 聚合氯化铝中纳米 Al_{13}形态的分离纯化及形态表征[J].环境科学,2004, **25**(5):80 ~ 84.

[11] Duan J M, Gregory J. Coagulation by hydrolysing metal salts [J]. Advance in Colloid and Interface Science, 2003,**100-102**: 475 ~ 502.