

Al₁₃形态在混凝中的作用机制

胡承志^{1, 2}, 刘会娟¹, 曲久辉^{1*}

(1. 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; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 从铝的水解形态转化角度考察了铝盐在高碱度和高有机物浓度水体中的混凝行为. 结果表明, 铝盐的混凝效能是与混凝过程中的 Al₁₃ 含量成正比. 高投药量时氯化铝 (AlCl₃) 既可以有效调节水体 pH 值又能在混凝过程中原位水解产生较多的 Al₁₃ 形态, 因而混凝效能要高于聚合氯化铝 (PACl). 在铝盐混凝中, 调节 pH 值到 6~7 之间可以控制铝形态分布从而达到提高混凝效能和减少残留铝的目的. 在调节 pH 值强化混凝的方法中使用传统铝盐的效果要好于无机高分子絮凝剂.

关键词: 絮凝; 聚合氯化铝; 残留铝; 水处理

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)12-2467-05

Coagulation Behavior of Al₁₃ Species

HU Cheng-zhi^{1, 2}, LIU Hui-juan¹, QU Jiu-hui¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Coagulation behavior of Al₁₃ species was examined in synthetic water with high alkalinity and high humic acid concentration from viewpoint of the transformation of Al hydrolysis products during the coagulation process. The results indicated that coagulation efficiency of Al coagulants positively correlated with the content of Al₁₃ in the coagulation process. Aluminum chloride (AlCl₃) was more effective than polyaluminum chloride (PACl) in removing turbidity and dissolved organic matter in the synthetic water because AlCl₃ could not only generate Al₁₃ species but also function as pH control agent in the coagulation process. During coagulation process pH control can improve coagulation process through regulating Al speciation, and AlCl₃ benefited most from pH control.

Key words: flocculation; polyaluminum chloride; residual Al; water treatment

聚合氯化铝 (PACl) 是近年来在水处理领域研究和应用较多的无机高分子絮凝剂. 比起硫酸铝 Al₂(SO₄)₃ 和氯化铝 (AlCl₃) 等传统铝盐絮凝剂, PACl 在去除浊度和天然有机物时具有碱度消耗小、处理成本低廉、受温度影响小和污泥产量少的优点^[1~4]. 在 PACl 的阳离子聚合形态中, Al₁₃ ([AlO₄Al₁₂(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺) 形态受到了研究者的极大关注^[5~7]. 除了带有高的正电荷和较强的架桥能力外, 预制的 Al₁₃ 聚合体在混凝过程中较为稳定. 许多学者认为 Al₁₃ 形态是 PACl 在混凝时的最有效成分^[8, 9]. 因此, Al₁₃ 聚合体成为 PACl 制造工艺追求的目标^[10, 11]. 然而, 另外一些学者却有着不同的认识. Van Benschoten 等^[12] 的实验结果证明, 用 Al₂(SO₄)₃ 去除黄腐酸时的效果略好于 PACl. Lu 等^[13] 发现在去除腐殖质时 Al₁₃ 并不是起决定性作用的形态. Exall^[14] 更是报道了 Al₁₃ 含量与混凝剂去除有机物效能成反比的结果. Al₁₃ 含量与混凝剂效能的关系仍然不明确.

本研究考察了铝盐在混凝过程中的铝形态分布情况对混凝剂去除颗粒物和有机物的影响. 重点研

究了 Al₁₃ 形态在混凝中的作用机制, 阐明了 Al₁₃ 含量与混凝效能的关系. 从铝形态的角度揭示了 pH 值对混凝效能产生影响的原因. 本研究对给水生产和污水处理中的混凝剂优选和混凝过程优化具有参考价值.

1 材料与方法

1.1 混凝剂的制备

采用了 3 种混凝剂: AlCl₃·6H₂O (AlCl₃); 市售 PACl (PACl₁); 电解制备的 PACl (PACl₂). AlCl₃, PACl₁ (Al₂O₃ = 30%; Basicity = 48%, 南宁化工集团) 为固体产品, 使用前将其用去离子水溶解并稀释到一定浓度. PACl₂ 采用电解法制备, 详细的制备方法见文献^[15, 16].

1.2 混凝剂的表征

铝形态在 VARIAN^{UNITY} INOVA 型 (500MHz,

收稿日期: 2005-11-11; 修订日期: 2006-01-06

基金项目: 国家自然科学基金重点基金项目 (50238050); 国家杰出青年科学基金项目 (50225824)

作者简介: 胡承志 (1976~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为絮凝剂的电化制备及其絮凝特性.

* 通讯联系人, E-mail: jhqu@cees.ac.cn

USA) NMR 谱仪上进行分析. 得到的谱图采用 NUTs 软件分析. 这种方法^[8]可以定量检测出单体铝, 二聚体及 Al_{13} 的聚集体的含量. 如图 1, 在 0×10^{-6} 处的共振峰是铝的单体形态, 63.0×10^{-6} 处代表的共振峰是 Al_{13} 聚集形态. 单体及二聚体为 Al_m , 不能检测到的形态为 Al_u . 此外, 还采用了 Al-Ferron 逐时络合比色法^[17]进行铝形态分析, 根据铝的不同形态与 Ferron 试剂反应速率的不同, 将铝形态分为 3 部分, 即: Al_a , 快速络合的单体及初聚物; Al_b , 慢速反应的低聚和中等聚合物; Al_c , 难以反应的高聚物及溶胶. 研究表明 Al_m 、 Al_{13} 、 Al_u 分别与 Al_a 、 Al_b 、 Al_c 存在对应关系^[9,17]. 表 1 中的结果也证实了这一点. 混凝剂的碱化度(B)和总铝(Al_T)分别

采用滴定法 (GB 15892-1995) 和 ICP-AES (PerkinElmer, Optima 2000, UK) 测定.

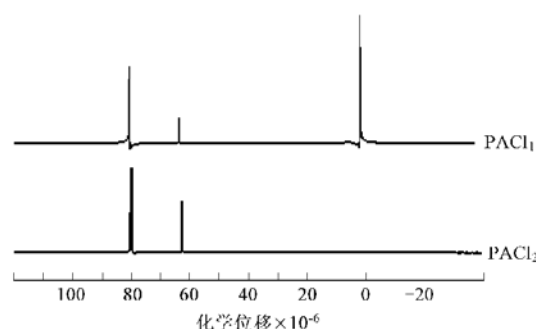


图 1 PACl 的 ^{27}Al NMR 谱图

Fig. 1 ^{27}Al NMR spectra of PACl samples

表 1 混凝剂的铝形态表征

Table 1 Speciation characterization of coagulants

混凝剂	$Al_T / \text{mol} \cdot L^{-1}$	B	pH	Al 形态 / %					
				Al_m	Al_{13}	Al_u	Al_a	Al_b	Al_c
$AlCl_3$	0.50	0	2.21	100	0	0	96.2	3.8	0
$PACl_1$	0.64	1.51	2.78	48.8	34.8	16.4	43	37.4	19.6
$PACl_2$	0.58	2.35	4.65	0	72.3	27.7	4.2	74.1	21.7

1.3 模拟水样

实验中选用高岭土(北京旭东化学试剂厂)作为标准颗粒物. 称取适量高岭土, 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 0.5h, 而后用水稀释定容, 于量筒中静置过夜, 取其上半部分, 以重量法进行颗粒物浓度测定制备成储备液. 选用腐殖酸(HA, 天津化学试剂开发中心)模拟 NOM, 称取适量 HA 样品在碱性条件下溶解($pH = 12.0$), 然后用 $0.45 \mu m$ 滤膜过滤, 滤后液为 HA 储备液, 用 multi N/C 3000 TOC 分析仪 (Analytikjna) 定量其浓度.

为了考察 3 种混凝剂在碱化度和混凝过程中形态特征上的差异, 特配制了高碱度与高有机物浓度的模拟水样. 在 1:1 的去离子水和自来水中加入 25 mg/L 高岭土, 适量的 HA, 以及适量的 $NaHCO_3$, 配制成浊度为 30 NTU, 硬度和碱度(以 $CaCO_3$ 计)为 78 mg/L 和 238 mg/L, DOC 浓度为 10 mg/L 的模拟水样.

1.4 烧杯混凝实验

烧杯混凝实验于室温下在六联搅拌仪 (PHIPPS & BIRD, PB-700TM) 上进行. 取 500 mL 模拟水样于 800 mL 烧杯中, 在 200 r/min 的快速搅拌条件下投药后(以 Al 计), 快搅 1 min, 取水样立即测

定 Zeta 电位 (Malvern, Zetasizer 2000), 然后以 25 r/min 慢搅 15 min, 最后停止搅拌, 静置沉降 30 min, 吸取液面以下 2 cm 处的上清液测定其剩余浊度 (HACH, 2100N IS Turbidimeter). 上清液过 $0.45 \mu m$ 滤膜后, 测定 DOC (Analytikjna, multi N/C 3000) 和 UV_{254} (Hitachi, U-3010 spectrophotometer). 模拟水样体系预定 pH 值通过加入 0.1 mol/L 的 HCl 或 NaOH 获得.

1.5 混凝过程中的 Al 形态表征与其对残留铝的影响

向去离子水中加入 0.5 mol/L 的 $NaHCO_3$ 和 $NaNO_3$ 配制成模拟水样. 向水样中投加(以 Al 计) 0.2 mmol/L 混凝剂后将水样调整到所需 pH 值, 快搅(200 r/min) 2 min 后迅速进行 Al-Ferron 比色分析铝形态.

为了探明铝形态与残留铝的关系, 设计了如下实验: 投药(以 Al 计) 6 mg/L 将水样 pH 值调为 6 后快搅 2 min, 慢搅 15 min, 体系中生成絮体后将水样分为 6 份, 分别将 pH 值调为 4.5、6.7、8.9, 随后在摇床中以 180 r/min 恒温 25 °C 连续摇动 8 h, 最后用 $0.45 \mu m$ 滤膜分别过滤 6 个水样, 测定滤液中的残留铝和 HA 浓度.

2 结果与分析

2.1 碱化度对混凝效能的影响

如图 2 所示, 对比 3 种混凝剂的浊度与 DOC 的去除效能, 发现碱化度对混凝剂的混凝效能影响很大. 在低投药量时 (< 2 mg/L), 碱化度最大的 PACl_2 有最高的去除浊度与 DOC 的效能. 在大于 6 mg/L 的加药量后, 情况截然相反, 碱化度最小的 AlCl_3 有最高的去除浊度与 DOC 效能.

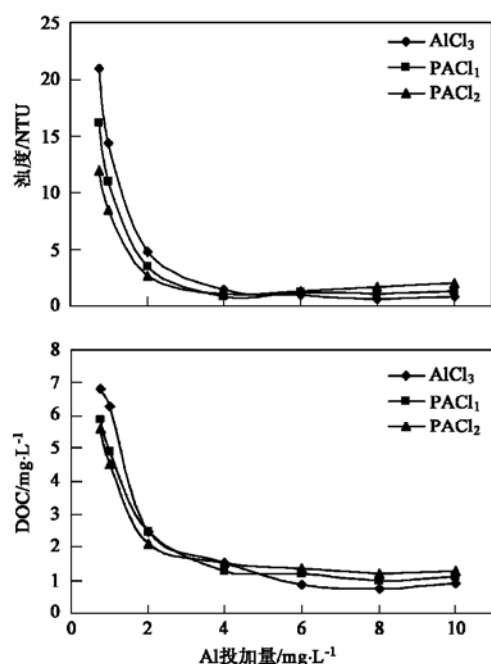


图 2 投药量对混凝效能的影响

Fig. 2 Coagulation efficiency as function of coagulant dose

本研究中配制的高碱化度高有机物浓度的水样, 体系的缓冲能力强, 需要的投加量较大. 3 种铝盐混凝剂的碱化度不同, 投药后在水中发生水解反应的程度就不同. AlCl_3 在水解反应中消耗的 OH^- 最多, 碱度消耗最大, 对混凝后体系的 pH 值影响最大 (图 3). 正因为 pH 值最低, 混凝后体系中颗粒物的表面电位也有较大差异, 在高投药量时 AlCl_3 体系中颗粒物的 Zeta 电位最高 (图 3). 一般来说铝盐混凝剂的最佳混凝 pH 值区域在 6~7 之间, 此时有最小的铝溶解度^[18] 因而有最大量无定形的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀卷扫絮凝. 另一方面, 在酸性环境中颗粒物与有机物的负电性较弱而更易被混凝去除. 在低投药量时, 显然各体系均不在最佳混凝 pH 值区域 (pH 值都大于 7.5). 对于 AlCl_3 , 优势形态 Al_m 单体的吸附架桥能力较弱, 因此 AlCl_3 的混凝效能最差. 相比之下, pH 值对于 PACl 的影响较小. 以 Al_{13} 聚合体为优势形态的 PACl_2 仍然可以表现较强的吸附架桥能力, 所以在低投药量时的混凝效能最好. 大

于 6 mg/L 的投药量时, AlCl_3 体系的 pH 值率先介于 6~7 之间, 所以表现出最好的去除浊度与 DOC 的效果. 在大于 8 mg/L 时的浊度与 DOC 去除效能略微有些下降, 原因可能是由于水中颗粒物的表面电荷被逆转而达到复稳的状态, 因此部分颗粒物难以聚集形成沉淀而被去除. 以上结果表明 pH 值对混凝产生了很大的影响. 本实验中采用了高碱度的模拟水样, 高投药量时低碱化度的混凝剂 AlCl_3 在混凝的同时, 无形中还有起到 pH 值调节剂的作用, 较小的投药量就可使体系达到最佳的混凝 pH 值范围, 因此表现出较好的效能.

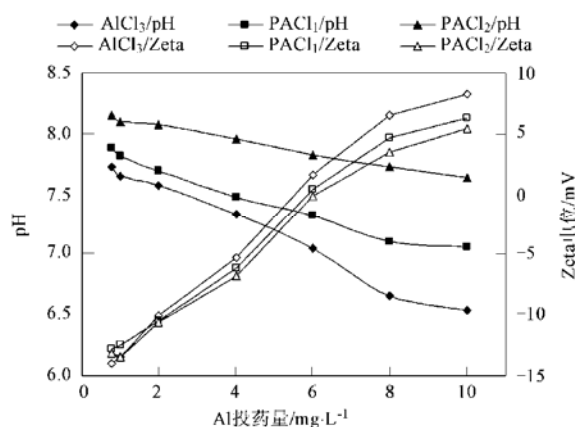


图 3 投药量对体系 pH 值和颗粒物表面电位的影响

Fig. 3 pH values and particles zeta potential as a function of coagulant dose

2.2 Al_{13} 形态在混凝中的作用

如图 4 所示, 恒定投药量控制体系 pH 值, 发现对于浊度在 pH 值 5~7 之间 (对于 DOC 在 5~6 间) AlCl_3 的混凝效能最好, 在此区域以外, PACl_2 表现最好. 在 pH 4~9 范围内, 以 Al_{13} 为优势形态的 PACl_2 受 pH 值影响最小, 在去除浊度与 DOC 方面表现最稳定. 比较图 4 与图 5 发现混凝过程中 Al 形态的转化规律与混凝效能紧密相关. 图 5 显示在合适的 pH 值条件下, 初始形态中的 Al_a 形态在混凝过程中可以大幅度地转化成为 Al_b 形态, 而后又部分转化为 Al_c 形态. 同时, 预制出的 Al_b 和 Al_c 形态在混凝中表现出较高的稳定性. 这与文献 [19] 中报道的结果一致. 这些结果表明向水样中加入 AlCl_3 后, 它会发生原位水解聚合沉淀等一系列过程. 在 pH 5~7 范围内, 本身的优势形态 Al_m 会迅速地大量转化为 Al_{13} 形态, 因此混凝效能较好. 这说明 Al_{13} 形态不论是预制生成还是原位生成的都是混凝剂中最有效的混凝形态. 预制的 Al_{13} 聚合形态在混凝过程中表现出较高的稳定性. 铝盐的混凝效能是与混凝过

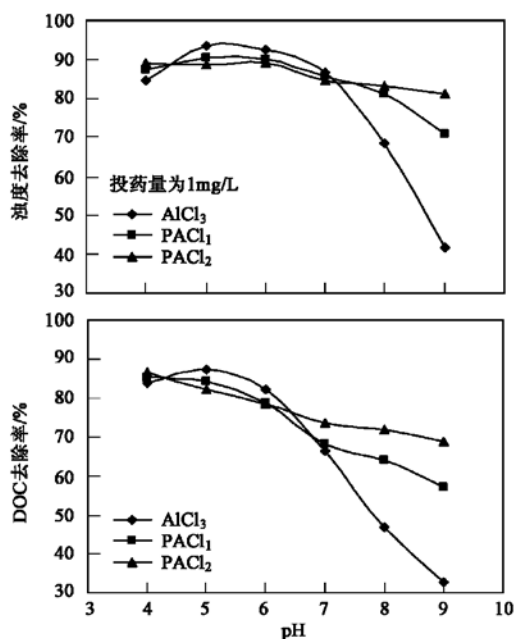


图4 pH值对混凝的影响

Fig. 4 Coagulation efficiency as a function of Ph

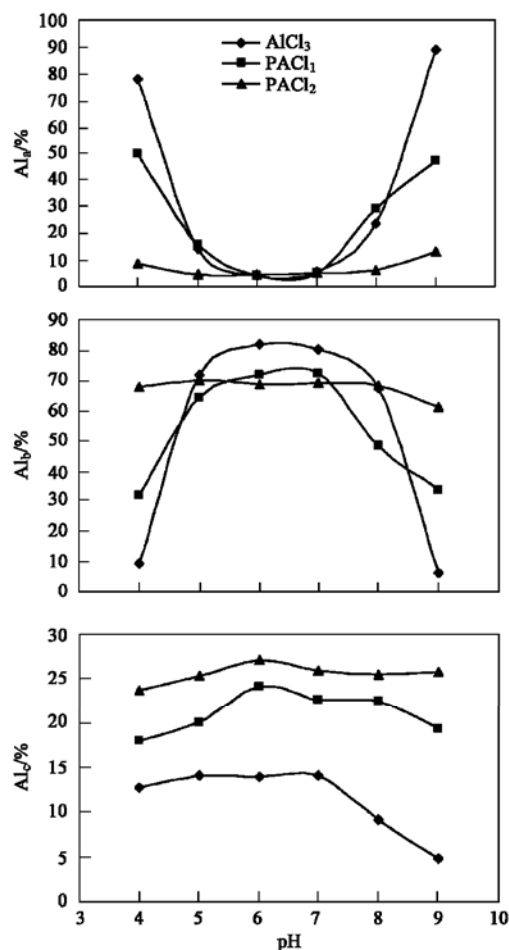


图5 混凝过程中铝形态的转化

Fig. 5 Transformation of Al speciation during coagulation process

程中的 Al_{13} 含量成正比, 而不取决于原药剂中的 Al_{13} 含量. 对于高碱度的水体, 调节 pH 值能够很大改善铝盐混凝剂去除颗粒物与有机物方面的表现, 此时使用以 Al_m 为优势形态的 AlCl_3 最为适宜.

2.3 Al 形态对残留铝的影响

铝盐在混凝过程中的铝形态分布影响着残留铝的含量. 如图 6 所示, 改变体系 pH 值会导致絮体的稳定性发生变化. 越是偏离 pH 6, 体系中溶解态铝和 HA 就越多. 在弱酸性的环境中, AlCl_3 体系中的絮体稳定性最高. 在此区域外, PACl_2 体系中的絮体最稳定. 比较图 5 与图 6, 不难发现这些结果是由于在不同的 pH 值环境中 3 种混凝剂所表现出的不同铝形态分布特征导致. 哪种混凝剂在混凝中的 Al_{13} 含量最多那么该混凝剂的絮体在相应 pH 值体系中的稳定性就最高, 因此残余铝含量最低. Al_{13} 形态在混凝过程中表现出较强的吸附架桥能力, 它一旦与颗粒物或 HA 结合形成絮体就不容易再被外力破坏. 图 6 还表明, 调节 pH 值可以有效控制残留铝浓度. 将 pH 值调节到弱酸性范围内, 传统铝盐 AlCl_3 体系中会原位水解产生大量的 Al_{13} 形态, 因而混凝效果好, 残留铝含量低.

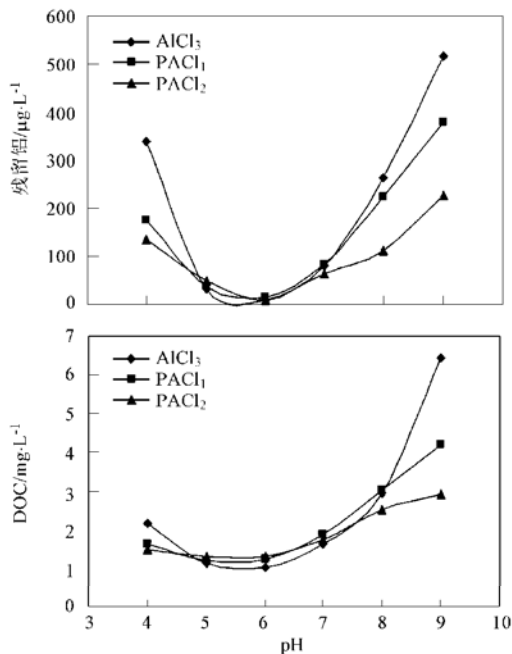


图6 pH值对残留铝和 HA 浓度的影响

Fig. 6 Effect of pH on residual concentrations of Al and HA

3 结论

Al_{13} 形态是铝盐混凝剂中的最有效成分. 铝盐的混凝效能与混凝过程中的 Al_{13} 含量成正比. 在高

碱度的水体中,高投药量时传统铝盐既可以有效调节水体 pH 值又能在混凝过程中原位水解产生较多的 Al_{13} 形态,因而混凝效能要高于无机高分子絮凝剂.在铝盐混凝中,调节 pH 值到 6~7 之间可以控制铝形态分布从而达到提高混凝效能和减少残留铝的目的.在调节 pH 值强化混凝的方法中使用传统铝盐的效果较好.

参考文献:

- [1] Odegaard H, Fettig J, Ratnaweera H C. Coagulation with prepolymerized metal salts in chemical water and wastewater treatment[M]. New York: Springer-Verlag, 1990. 189~220.
- [2] Van Benschoten J E, Edzwald J K. Chemical aspects of coagulation using aluminum salts-I. Hydrolytic reactions of alum and polyaluminum chloride[J]. Water Res., 1990, **24**(12): 1519~1526.
- [3] Lind C. Reduce residuals with PACl coagulants[J]. Public Works, 1994, (12): 43.
- [4] Sinha S, Yoon Y, Amy G, *et al.* Determining the effectiveness of conventional and alternative coagulants through effective characterization schemes[J]. Chemosphere, 2004, **57**(9): 1115~1122.
- [5] Xu Y, Wang D S, Liu H, *et al.* Optimization of the separation and purification of Al_{13} [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2003, **231**(1~3): 1~9.
- [6] Wang S L, Wang M K, Tzou Y M. Effect of temperature on formation and transformation of hydrolytic aluminum in aqueous solutions[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2003, **231**(1~3): 143~157.
- [7] Gao B Y, Chu Y B, Yue Q Y, *et al.* Characterization and coagulation of a polyaluminum chloride (PAC) coagulant with high Al_{13} content[J]. J. Environ. Manage., 2005, **76**(2): 143~147.
- [8] Buffle J, Parthasarathy N, Haerdi W. Importance of speciation methods in analytical control of water treatment processes with application to fluoride removal from wastewater[J]. Water Res., 1985, **19**(1): 7~23.
- [9] Tang H X, Luan Z K. Features and mechanism for coagulation-flocculation processes of polyaluminum chloride[J]. J. Environ. Sci., 1995, **7**(2): 204~211.
- [10] 汤鸿霄. 无机高分子絮凝机理的几点新认识[J]. 工业水处理, 1997, **17**(4): 1~5.
- [11] Pasrthasarathy N, Buffle J. Study of polymeric aluminum (III) hydroxide solutions for application in waste water treatment: Properties of the polymer and optimal conditions preparation[J]. Wat. Res., 1985, **19**(1): 25~36.
- [12] Van Benschoten J E, Edzwald J K. Chemical aspects of coagulation using aluminum salts-II. Coagulation of fulvic acid using alum and polyaluminum chloride[J]. Water Res., 1990, **24**(12), 1527~1535.
- [13] Lu X Q, Chen Z L, Yang X H. Spectroscopic study of aluminum speciation in removing humic substances by Al coagulation[J]. Water Res., 1999, **33**(15): 3271~3280.
- [14] Exall K N. Examination of the behaviour of aluminum-based coagulants during organic matter in drinking water treatment[D]. Ontario, Canada: Queen's University, 2001.
- [15] Lu G J, Qu J H, Tang H X. The electrochemical production of highly effective polyaluminum chloride[J]. Water Res., 1999, **33**(3): 807~813.
- [16] Liu H J, Qu J H, Hu C Z, *et al.* Characteristics of nanosized polyaluminum chloride coagulant prepared by electrolysis process[J]. Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2003, **216**(1~3): 139~147.
- [17] Parker D R, Bertsch P M. Identification and quantification of the " Al_{13} " tridecameric polycation using ferron[J]. Environ. Sci. Technol., 1992, **26**(5): 908~914.
- [18] Pernitsky D J, Edzwald J K. Solubility of polyaluminum coagulants[J]. Water Supply: Research and Technology-AQUA, 2003, **52**(6): 395~406.
- [19] Wang D S, Sun W, Xu Y, *et al.* Speciation stability of inorganic polymer flocculant—PACl [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2004, **243**(1~3): 1~10.