

聚合氯化铝中纳米 Al_{13} 电荷特性及其混凝效果

初永宝^{1,2}, 高宝玉^{1*}, 岳钦艳¹, 王燕¹, 王曙光¹

(1. 山东大学环境科学与工程学院, 济南 250100; 2. 青岛科技大学材料与环境科学学院, 青岛 266042)

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 逐时络合比色法和 ZETASIZER 3000 HSA 测定仪对分离所得纳米 Al_{13} 形态以及 $AlCl_3$ 和 PAC 进行了分析表征和电荷特性的对比性研究; 采用烧杯实验法对 3 个样品处理实际和模拟水样的混凝效果进行了对比性研究. Al-Ferron 逐时络合比色法的结果表明, 采用层析法分离可得到含量 99 % 左右的纳米 Al_{13} 形态; 电荷特性和混凝效果研究结果表明纳米 Al_{13} 形态较其它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, 在给水和废水处理中的一种较为有效的 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)06-0119-04

Electrical Charges and Coagulation Efficiency of Al_{13} Species in Polyaluminum Chloride (PAC)

CHU Yong-bao^{1,2}, GAO Bao-yu¹, YUE Qin-yan¹, WANG Yan¹, WANG Shu-guang¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China; 2. School of Material and Environmental Science, Qingdong University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The polynuclear Keggin species, $Al_2(AlO_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}(Al_{13})$, was separated and purified from polyaluminum chloride (PAC) by gel column chromatographic method. The purified Al_{13} was characterized by Al-Ferron timed complexation spectrophotometry method and ZETASIZER 3000 HSA tester compared with PAC and $AlCl_3$. Jar tests were performed to test the coagulation efficiency of the three coagulants in treating synthetic or actual water samples. The results showed that Al_{13} could be obtained by the column chromatographic method and the content of it could reach about 99 %. Compared with PAC and $AlCl_3$, Al_{13} 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 and wide pH range application, it is much more steady in hydrolyze 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

聚合氯化铝(PAC)是铝离子水解-聚合-沉淀反应过程的动力学中间产物, 目前普遍认为其中仅存在数种可以直接相互转化的形态, 如单体、二聚体、多聚体、聚十三铝(用 Al_{13} 表示)及更高聚物^[1,2], 其优势形态被视为 Al_{13} 或 Al_6 , 所以近年来在水处理领域得到蓬勃的发展和运用. 其中 Al_{13} 形态的粒度已鉴定为约 2.5 nm, 它们时常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], 因此称之为纳米 Al_{13} . 然而, 在过去的工作中, 大量的研究对象是部分水解的 $Al(III)$ 溶液, Al_{13} 只是多种同时并存的铝水解形态之一. 在这样的一个混合体系中研究 Al_{13} 的结构及其物理化学特性, 将不可避免地受到其它共存形态的干扰. 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

对高纯 Al_{13} 形态的特性和混凝效果方面的研究^[3~5], 可以为 PAC 在水处理领域的应用提供更有有效的理论依据. 本文采用凝胶柱层析分离法从 PAC 中提纯纳米 Al_{13} 形态, 对纳米 Al_{13} 形态以及 PAC、 $AlCl_3$ 的电荷特性和混凝效果作了对比性研究.

1 材料与方法

1.1 实验仪器及材料

UV-754 型分光光度计, ZETASIZER 3000 HS 型测定仪, DC-506 型六联变速搅拌机, YZD-1 A 型液体浊度仪, 层析柱($\phi 6 \times 500$).

收稿日期: 2004-12-09; 修订日期: 2005-03-30

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA601290-5); 高等学校博士点专项科研基金项目(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, 主要从事水处理药剂的研究工作.

* 通讯联系人, Tel: 0531-8364832, E-mail: bygao@sdu.edu.cn

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A. R.), NaOH (A. R.), Bio-Gel P-100 型凝胶.

1.2 实验方法

1.2.1 PAC 制备工艺及 Al_{13} 形态分离纯化方法

首先采用缓慢滴碱法制备待分离的 PAC, 然后采用聚丙烯酰胺凝胶柱层析法对 PAC 中 Al_{13} 形态进行分离, 具体操作方法参见文献[6].

1.2.2 Al 形态表征与鉴定方法

采用 Al-Ferron 逐时络合比色法[7]对分离组分中铝形态进行分析鉴定.

1.2.3 Zeta 电位测定方法

以自来水与去离子水比例为 1:1 的清水为稀释剂将样品稀释成浓度 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液, 慢速搅拌 0.5 h, 用 ZETASIZER 3000 HSA 型测定仪测定 pH 值对 Zeta 电位的影响.

1.2.4 混凝效果实验方法

在六联搅拌机快速搅拌下 ($120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 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 3000 HSA 型测定仪测 Zeta 电位, 继续快搅 2 min, 转入慢搅 ($40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 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 分离产品 Al_{13} 形态与 PAC、 AlCl_3 的形态分布对比结果

采用 Al-Ferron 逐时络合比色法对于分离所得 Al_{13} 形态以及分离前 PAC 和 AlCl_3 进行形态的测定, 所得结果如图 1 和表 1 所示. 大多数研究者认为 Al-Ferron 逐时络合比色法中测得的 Al_a 、 Al_b 和 Al_c 与 ^{27}Al NMR 法测得的 $\text{Al}_{\text{单}}$ 、 Al_{13} 和 $\text{Al}_{\text{其它}}$ 具有一

定的对应关系[8]. 虽然 Al_b 形态不可能完全是 Al_{13} 形态[9], 但二者却有一定的相关性[8,10]. 由表 1 可见, 分离提纯得到的产品其 Al_b 含量达到 99% 左右, 因此可以这样认为, 采用聚丙烯酰胺凝胶柱层析法对 PAC 溶液进行分离, 可获得高纯度的 Al_{13} 形态. 对于未分离前的 PAC 其 Al_b 含量相对较低, 而对于 AlCl_3 其主要成分是 Al_c .

表 1 Al 形态分布数据/%

Table 1 The distribution of Al species/%			
样品	Al_a	Al_b	Al_c
AlCl_3	75.1	24.9	0
PAC	3.7	78.2	18.1
分离产品	0	99.3	0.7

2.2 电荷特性研究结果

图 2 为三者水解产物的 Zeta 电位随 pH 值的变化图. 由图 2 可以看出, 3 种混凝剂在所测的 pH 范围内 Zeta 值均随碱性的增加出现先增大后降低的趋势. 其中, 氯化铝的 Zeta 电位受 pH 的影响最大, 电位值远小于 PAC 和纳米 Al_{13} 形态的电位值. 并且当 pH 值增大的一定的程度后 Zeta 电位由正变负. 这是因为, 在偏酸性条件下, 铝盐强烈水解生成大量聚合形态 Al_b , 由于其形态的不稳定性, 迅速向低电荷的 Al_c 溶胶态转化; 随着 pH 的升高, Al_b 形态迅速减少, Al_a (主要为 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 阴离子) 和 Al_c 形态数量开始增加. 因此, 随着 pH 向碱性方向发展, 氯化铝中的铝形态逐渐由正电低聚络离子转化为无定形的氢氧化铝凝胶物或四羟基铝负离子, 所带电荷由正很快转变为负. 而 PAC 和纳米 Al_{13} 形态受 pH 变化的影响程度相对较小. 随着 pH 升高, 预制生成的含有较高 Al_b 形态的 PAC 保持着较好的稳定性, 其继续水解聚合的速度和趋势明显慢于传统铝盐, 因此一直处于较高的正电状态. 与 PAC 相比, 纳米 Al_{13} 形态更加稳定, 电荷稳定性更好, 在实验的整个 pH 范围内, 所带正电荷量始终高于 PAC.

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 NTU 和 8.12. 对 AlCl_3 、PAC 和纳米 Al_{13} 形态处理该水样的除浊效果进行了对比性研究. 实验结果如图 3 所示, 从图 3 可以看出, PAC 和纳米 Al_{13} 形态的除浊效果要明显的优于 AlCl_3 , 其中纳米 Al_{13} 比其它两者表现出更强的电中和作用. 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, 无论是纳米 Al_{13} 还是普通的 PAC 在水处理絮凝过程中, 都是

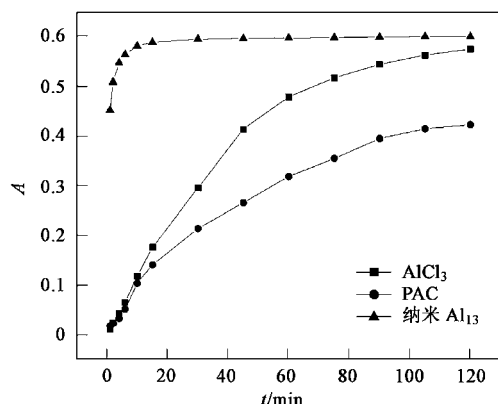


图 1 Al-Ferron 逐时络合动力学

Fig.1 Curve of Al-Ferron timed complex-colorimetric curve

以电中和和吸附架桥为共同作用机理的.

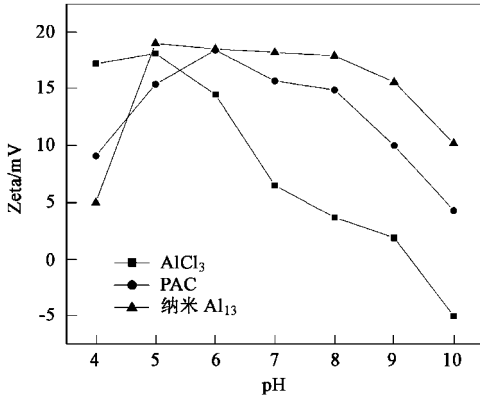


图 2 Zeta 电位与 pH 值的关系

Fig.2 Relation between Zeta potential and pH value

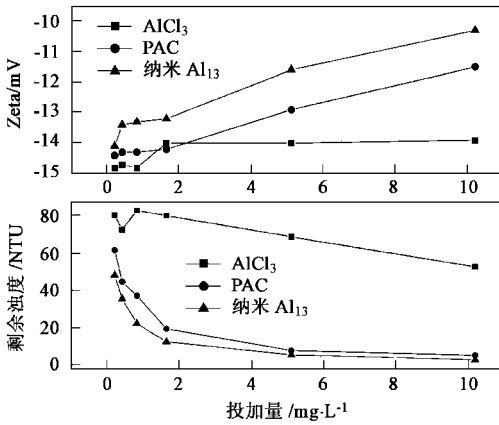


图 3 剩余浊度、Zeta 电位与投加量的关系

Fig.3 Relation between residual turbidity、Zeta potential and the dosage of coagulants

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含量 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 腐植酸含量为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的模拟有色悬浊水样,原水浊度、在 254 nm 处的吸光度和 pH 分别为 31.0 NTU , 0.203 和 7.15 .对 AlCl_3 、PAC 和纳米 Al_{13} 形态处理该水样的除浊和脱色效果进行了对比性研究.实验结果如图 4 所示,虽然 3 种絮凝剂的处理效果差别不大,但仍能看出纳米 Al_{13} 形态较 AlCl_3 和 PAC 具有更好的除浊和脱色效果.这说明,纳米 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} 为给水和废水处理中的一种较为有效的铝形态.

2.5 模拟染料废水的脱色效果研究

将 1 g 活性翠蓝(K-GL)染料溶于 10 L 自来水中,配制成模拟染料废水,最大吸收波长 598 nm ,原

水吸光度和 pH 分别为 1.212 和 7.89 .对 AlCl_3 、PAC 和纳米 Al_{13} 形态处理该水样的脱色效果进行了对比性研究,结果如图 5 所示.结果表明,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.其中纳米 Al_{13} 形态比 AlCl_3 、PAC 具有更强的脱色效果以及电中和能力,尤其在低投加量的条件下表现更加明显.对于纳米 Al_{13} 形态当投加量在 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,已取得了接近 100% 的脱色率,然而对于 PAC 和 AlCl_3 其投加量要达到 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时才能取得同样的效果.

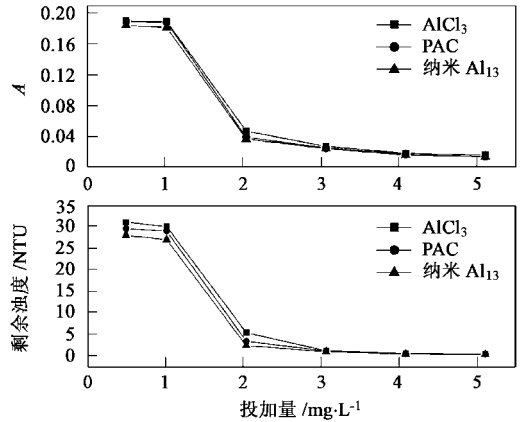


图 4 剩余浊度、吸光度与投加量的关系

Fig.4 Relation between residual turbidity、absorbency and the dosage of the coagulants

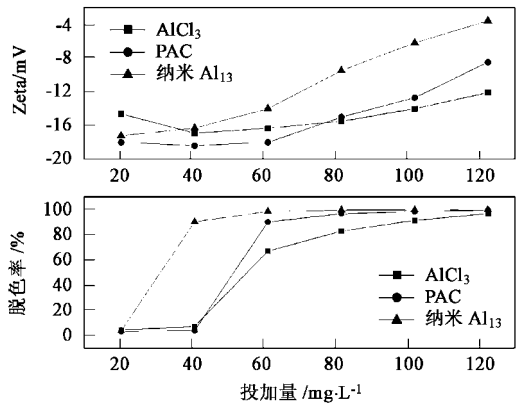


图 5 脱色率、Zeta 电位与投加量的关系

Fig.5 Relation between 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,所以本实验中选择了酸性、中性和碱性条件下的 3 个 pH 值进一步考察了 pH 的变化对 AlCl_3 、PAC 和纳米

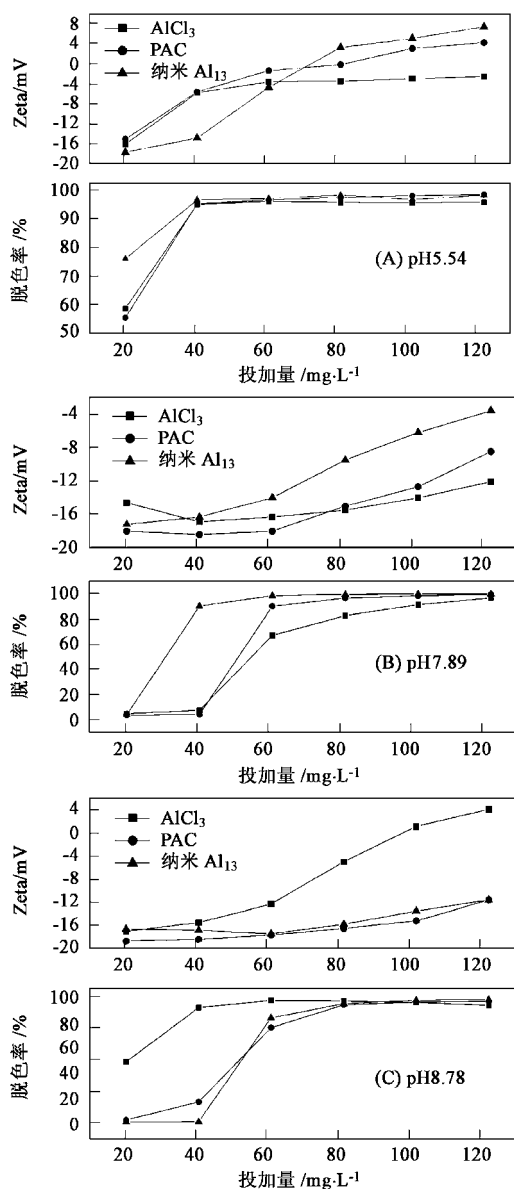


图 6 脱色率、Zeta 电位与 pH 的关系

Fig. 6 Relation between residual turbidity, Zeta potential and the pH value

Al_{13} 形态处理废水效果的影响 (见图 6)。由结果可以看出, 3 种药剂在混凝过程中水样絮体 Zeta 电位无论在何 pH 值的条件下, 都是随投加量的增加呈上升的趋势, 并且随着 pH 值的增加, PAC 和纳米 Al_{13} 形态的处理后的 Zeta 电位都是出现整体下降的趋势, 只有 AlCl_3 在碱性范围处理水样时具有较高的 Zeta 电位值。这主要是由于高投药量的 AlCl_3 加入后大大降低了溶液的 pH。从试验结果中还可以看

出, 除了在碱性较强的条件下, 纳米 Al_{13} 在三者中始终保持最好的混凝效果。当投加量较高时, 即使在碱性条件下, 3 种混凝剂的脱色率基本都可以达到 100 % 左右。

3 结论

(1) 采用凝胶层析法分离可得到含量为 99 % 左右的高纯纳米 Al_{13} 形态。在所测定的 pH 范围内, Al_{13} 形态的 Zeta 电位值明显高于 PAC 和 AlCl_3 , 且随着 pH 的升高纳米 Al_{13} 形态水解产物的 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。

(2) 聚合氯化铝中 Al_{13} 形态在处理实际地表水和模拟水样方面比 PAC 和 AlCl_3 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 [J]. 环境化学, 1997, 16(6): 497 ~ 505.
- [3] Wang M, Muhammed M. Novel Synthesis of Al_{13} -Cluster Based Alumina Materials [J]. Nanostructured Materials, 1999, 11(8): 1219 ~ 1229.
- [4] 王东升, 汤鸿霄, 高琼. 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.
- [5] 赵华章, 栾兆坤, 苏永渤. Al_{13} 形态分离纯化与表征 [J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(5): 751 ~ 755.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 高宝玉, 岳钦艳, 王占生, 汤鸿霄. 聚硅氯化铝 (PASC) 的形态转化规律 [J]. 环境化学, 2000, 19(1): 13 ~ 17.
- [9] Wang Weizi, Hsu pa ho. The nature of polynuclear OH-Al complexes in laboratory-hydrolyzed and commercial hydroxyaluminum solutions [J]. Clays and clay Minerals, 1994, 42(3): 356 ~ 368.
- [10] Akitt J W, Farthing A. Aluminium- ^{27}Al NMR studies of the hydrolysis aluminum (III) [J]. J.C.S. Dalton Trans., Part 2-5, 1981, 408: 1606 ~ 1626.