

羟基聚合氯化铝的絮凝形态学

汤 鸿 霄

(中国科学院生态环境研究中心环境水化学国家重点实验室, 北京, 100085)

摘要 羟基聚合物的形态转化是无机高分子絮凝剂的核心问题. 其形态学应包括研制、生产和应用三方面内容. 铝的羟基聚合物形态主要有六员环连续模式和聚十三铝聚集模式两类论点. 形态控制参数应以水解度和碱化度并用. Ferron 逐时络合比色法可作为形态分类常规测定方法. 聚十三铝的生成条件是提高聚合铝絮凝效能的重要研究方向. 它具有相对稳定性, 但在自发水解中很难生成. 羟基聚合物与颗粒物的相互作用机理特征介于传统混凝剂和有机高分子絮凝剂之间.

关键词 形态学; 羟基聚合物; 水解度; 聚十三铝; 颗粒物.

1 无机高分子絮凝剂的形态学

混凝过程(混和、凝聚、絮凝)是用水和废水处理工艺中应用最普遍的关键环节之一, 它在很大程度上影响着后续流程的运行工况、最终出水质量和成本费用, 因而成为环境工程中重要的科技研究开发领域. 高效的混凝技术系统应该由优异的絮凝剂、反应器和自控投药三方面紧密组合而成, 其中絮凝剂的特性及形态转化又起着核心作用.

水处理无机高分子絮凝剂近年来有迅速的发展, 再加上在我国市场上形成热点的复合型絮凝剂, 出现的品种很多, 已可归纳成系列, 如表 1 所示. 不过就它们的基本实体而言, 主要都是铝盐和铁盐的水解过程中间产物与不同阴离子和负电溶胶的结合体, 亦即各种类型的羟基多核络合物或无机高分子化合物.

铝盐和铁盐在水溶液中水解-络合-聚合-胶凝-沉淀-晶化等系列反应过程中的形态转化及分布, 一直是历年化学文献中研究与争论的热点, 其定量规律迄今尚无统一论. 因此, 研究其溶液化学及形态分布规律, 仍是发展高效絮凝剂的重要理论前提. 它们与各种阴离子、溶胶以及有机高分子结合的形态结构, 以及不同制备过程中的形态转化更是有待深入探索的领域.

絮凝剂投加到被处理的水中后, 进入更为复杂的物理-化学环境. 它们一方面按照本身固有的规律转化形态, 同时与水中形形色色的杂质相互作用. 这时的

表 1 无机高分子絮凝剂的品种系列

Table 1 Series of inorganic polymer flocculants

阳离子型	聚合氯化铝 PAC, PACl	聚合氯化铁 PFC
	聚合硫酸铝 PAS	聚合硫酸铁 PFS
	聚合磷酸铝 PAP	聚合磷酸铁 PFP
阴离子型	活化硅酸 ASI	聚合硅酸 PSI
无机复合型	聚合氯化铝铁 PAFC	聚合硫酸铝铁 PAFS
	聚合硅酸铝 PASI	聚合硅酸铁 PFSI
	聚合硅酸铝铁 PAFSI	聚合磷酸铝铁 PAFP
无机有机复合型	聚合铝-聚丙烯酰胺	聚合铁-聚丙烯酰胺
	聚合铝-甲壳素	聚合铁-甲壳素
	聚合铝-其他有机高分子	聚合铁-其他有机高分子

作用机理又加上界面上的吸附、水解、络合、沉淀、晶化、电中和等多相反应,以及颗粒碰撞、絮团粘附、水力剪切、微涡旋推动等动态作用.在包含着如此众多反应和作用的混和-凝聚-絮凝-分离的水处理过程中,絮凝产物的形态和结构将随之发生不断地转化.水处理的功能、效果和控制方法与各时刻的形态紧密相关,因而絮凝过程的研究和争论始终是围绕其形态学进行的.当然,除絮凝剂一方外,还要同时考虑被絮凝物质一方以及双方结合后的形态结构.

因此,絮凝形态学应包括三个方面的内容.(1)研制:在实验室中以较低浓度溶液研究其形态转化的规律、配方和参数、絮凝效能等,以求得到最优的絮凝剂品种;(2)生产:在模拟实验中以较浓溶液研究最佳形态的生产工艺,在生产现场研究各工艺环节的形态转化藉以调整设施和参数;(3)应用:在实验室模拟研究水处理过程中各种形态的作用机理和定量模式,在水处理现场研究动态流程中形态转化对絮凝效能的影响,改进工艺条件、反应器设施和最佳投药控制技术.总之,絮凝形态学的研究应贯穿絮凝剂研制、生产和应用的全过程,综合达到优异的水处理絮凝功效.

笔者于 1965 年曾归纳六十年代时的絮凝形态学^[1].自那时以来这一领域的研究又有了长足的进展,逐步接近定量模式的探讨,特别是在同有机和无机高分子化学的结合上有新的突破.研究表明,人工预制的无机高分子絮凝剂在制备和使用中的形态转化,在很大程度上不同于传统絮凝剂,因而表现出特异的功能和效果^[2].可以认为,无机高分子絮凝剂形态学的研究和进展,实际上决定着这类絮凝剂在生产和应用中的发展.

本文仅对无机高分子絮凝剂中最基本的品种——羟基聚合氯化铝的形态学方面若干研究进展加以综合评述,同时反映我们实验室有关研究工作和相应的若干观点.

2 Al(III)在溶液中的形态分布

Al(III)在溶液中水解生成羟基多核络合物的通式可以写为:

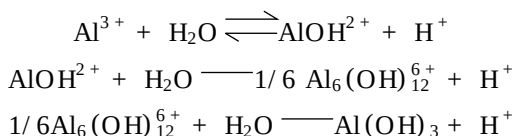


络合平衡常数为 $\beta_{x,y} = (\text{Al}_x(\text{OH})_y^{(3x-y)+}) (\text{H}^+)^y / (\text{Al}^{3+})^x$

络合形成函数为 $F = \sum [\text{Al}_x(\text{OH})_y^{(3x-y)+}] / \text{Al}_T = \sum [y(\text{OH})] / \text{Al}_T$

铝在溶液中的形态分布目前主要有两类观点及相应的实验结果.

(1) 六员环连续模式:铝化合态的传统研究方法是化学分析法和电位滴定法.除 Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_3^0$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 等单体外,不同作者陆续提出 $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_5^+$, $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$, $\text{Al}_4(\text{OH})_8^{4+}$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{16}^{5+}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$, $\text{Al}_{10}(\text{OH})_{22}^{8+}$ 等聚合形态,而其中不同的优势形态将随条件而演变.特别是提出水解形态的连续变化分布系列,认为其羟基化合态由单体到聚合体,按六员环的模式发展.其水溶形态有提出可达到 $\text{Al}_{54}(\text{OH})_{144}^{8+}$,直到生成沉淀物 $\text{Al}_x(\text{OH})_{3x}$ 仍保持着拜耳石的结构(图 1).反应过程例如:



这种观点的理论基础是多核络合物的核链(core links)络合机理^[3],在许多年中占统治地位,有许多研究文献.虽然尚缺乏直接的结构鉴定证实,但因符合结晶规律,特别是在地球化学、土壤学等领域中,仍有若干学者坚持认同^[4,5].

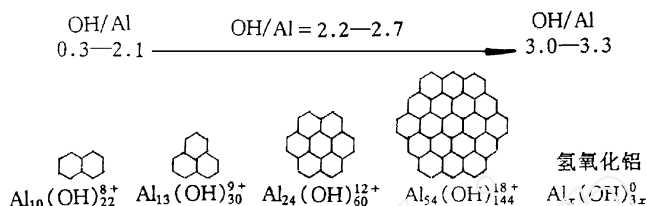
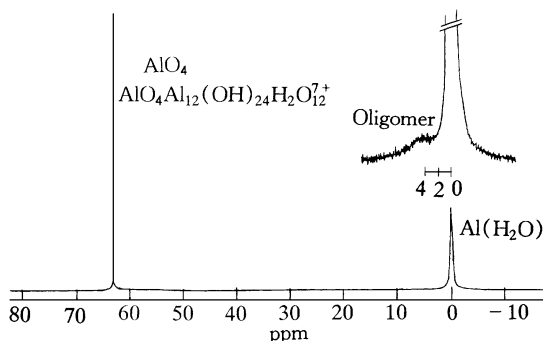


图 1 六员环模式简图

Fig. 1 The scheme of hexameric ring model

(2) 聚十三铝聚集模式: 认为铝溶液只集中存在某数种形态而相互直接转化, 单体及二聚体(oligomer) 以外只提出 $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ (Al_{13}) 及更高聚物等几类形态. 这主要是以核磁共振 ^{27}Al NMR 法和小角度 X-射线衍射法的鉴定及推断的结果(图 2). Al_{13} 的结构如图 3 中部所示, 其中心为四面体 AlO_4 , 外围为 12 个铝八面体, 故又可写为 $\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$, 称为 Keggin 结构, 但其八面体部分在 ^{27}Al NMR 图谱中很难显示. 这种观点近年来得到更多的承认, 成为仪器鉴定和絮凝剂化学中的主流观点^[6,7].

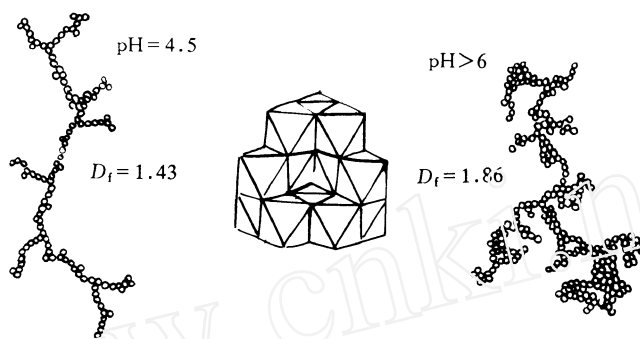
图 2 ^{27}Al NMR 谱图Fig. 2 ^{27}Al NMR spectrum

这类鉴定结果仍存在一些未知问题, 尚不能说明溶液中形态生成和转化的完整过程. 例如总铝量中尚有 ^{27}Al NMR 法未能鉴定的部分. 其形态有人认为包括低聚物, 有人认为是 Al_{13} 的聚集体. Al_{13} 单元的粒度约为 2 - 3nm, 其聚集体形态如图 3 所示, D_f 表示其分支大小, 称为分形系数, 随聚集程度而变^[8]. 另一不明问题则是 Al_{13} 如何转化为均相八面体的氢氧化铝结构. 有一种解释认为在 pH 升高及形成函数 F 增大时, AlO_4 四面体受到周围增多的八面体层挤压, 超过一定限度如 $F = 2.8$ 后, 结构会重排转化为八面体^[8].

即使目前, 各研究者的观点并未取得一致. 笔者认为, 这主要是因为他们的实验研究结果是在不同条件下采用不同仪器鉴定取得的, 特别是他们的样品是在不同物理化学环境中以不同操作制备的. 对形态如此多变的化合态, 如果不用综合分析方法很难得到共同认识.

3 形态特征控制参数

铝溶液中水解产物为多元的羟基络合物及聚合物, 传统应用的形态控制特征参数称为碱

图 3 Al_{13} 及其聚集体模型Fig. 3 The model of Al_{13} and aggregates

化度 B ，一般认为碱化度升高则聚合度随之提高。

$$B = [\text{OH}]_a / [\text{Al}_T]$$

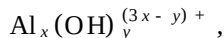
式中的 $[\text{OH}]_a$ 以制备样品时向溶液中投加的碱量计算,因此碱化度 B 只是一个固定的操作参数,不能反映生成物的结构实质和反应进程中的变化。

笔者首次提出以形成函数 F 代替原有的碱化度 B 作为基本特征参数,定名为水解度 B^* ,并推出相应的计算公式^[9,10],

$$B^* = F = B_H + B - A = (10^{-\text{pH}} + [\text{OH}]_a - [\text{H}^+]) / [\text{Al}_T]$$

式中: B_H 可称为自发水解度,代表外加碱量作用之外的水解度, $[\text{H}^+]$ 为加入的酸量。此参数对铁的水解度精确计算较有影响,对铝则在一般情况下与碱化度相差较小。但它的意义不仅在于精确计算,更重要的是它提供了对形成函数的简易计算方法,在本质概念上是严整的理论参数,而不再是一个操作参数。因此,水解度有着一系列碱化度所没有的功能,诸如:

(1) 结构组成参数:水解度精确表达溶液中羟基聚合物内部的结构组成平均值。对



$$B^* = F = [\text{OH}]_{\text{结构}} / [\text{Al}_T] = y / x$$

(2) 自发水解度:铝盐铁盐纯溶液有较低 pH 值,实际由自发水解造成。外加碱后发生强制水解而 pH 升高。若认为外加碱全部进入聚合物结构,则溶液 pH 值可表示该时的自发水解部分。这也是上述水解度计算处理方法的依据。

(3) 浓度、温度效应:铝盐铁盐纯溶液浓度和温度的变化都会影响其水解度和聚合度,可用 B^* 加以计算,而这时的碱化度 $B = 0$ 。

(4) 电荷平均值:溶液中各聚合物内原子的平均电荷值 R 可计算如下,

$$R = (3x - y) / x = 3 - y / x = 3 - F = 3 - B^*$$

(5) 动态跟踪:羟基聚合物是水解过程中间产物,其形态随熟化时间而演变转化,溶液 pH 值也随之变化。应用水解度 B^* 可以动态跟踪,了解任意时刻的形态组成,这是十分必要的。碱化度则是固定数值,无法反映加碱起始后的变化。

(6) 统一定量模式:目前在羟基聚合物研究中对自发水解和熟化演变重视不够,各个研究者采用的初始溶液具有不同的浓度和 pH 值,却以碱化度作为统一指标来比较数据,实际相互

缺乏同一性,这在相当程度上影响水解聚合规律的深入探讨和统一定量模式的建立.应用水解度 B^* 则可改进这种状况,便于归纳综合,统一认同.

在羟基聚合物研究、生产和应用中,以水解度代替碱化度或二者并用应是更科学的方法.当然,由于高分子溶液在本性上具有形态分布的差异,以不同方法制备的同一水解度的溶液,其形态分布也可能仍不同一.因此,水解度也尚是一个统计平均值,不能完全代替形态分布的直接测定.

4 Ferron 逐时络合比色法

铝盐无机高分子溶液中的形态分布鉴定.目前虽有核磁共振(NMR)、小角度 X-线散射(SAXS)、激光光子相关光谱(PCS)等大型仪器可用,但均只反映部分信息,尚不能全面准确地加以鉴定,特别是不能满足实践中比较快速测试得到信息的要求.目前比较实用的尚是 Ferron 逐时络合比色法.此方法的原理是利用显色剂 Ferron 与 Al 羟基化合物的络合动力学差异,把 Al 化合物在溶液中水解聚合的形态分为三类,即:(1) Al_a , 包括快速络

合的自由离子、单体及初聚物;(2) Al_b , 包括慢速络合的低聚和中等聚合物;(3) Al_c , 包括长时间内难以络合的高聚物及溶胶. $Al_T = Al_a + Al_b + Al_c$ (图 4). 这种分类法虽尚较粗略,但可分别求得各类形态的含量及比例,而且一般认为 Al_b 部分是凝聚絮凝能力最强的,应用此概念和方法对絮凝理论研究和絮凝剂研制都很有益,因而得到较广泛采用.

不同的 Al 化合物与 Ferron 相互作用的过程也可用动力学方程式来表示.若把可反应的 Al_a 和 Al_b 两部分分别处理,并认为 Ferron 是与 Al_a 及 Al_b 解离出的单体相作用,则 Al_b 的解离将是速度限定步骤,都可用类一级动力学方程式来描述反应过程^[11],

$$Al_{a_t} = Al_{a_0} \exp(-k_a t), Al_{b_t} = Al_{b_0} \exp(-k_b t)$$

总体动力学方程式为,

$$(Al_s - Al_t) / Al_s = [\exp(-k_a t) - \exp(-k_b t)] Al_{a_0} / Al_s + \exp(-k_b t)$$

式中: Al_{a_0} , Al_{b_0} 分别为溶液中 Al_a , Al_b 的初始待测量, Al_{a_t} , Al_{b_t} , Al_t 为任一时刻与 Ferron 结合的各产物量及其总量, $Al_s = Al_{a_0} + Al_{b_0} = Al_a + Al_b = Al_T - Al_c$, 即与 Ferron 最终结合的总量.以实验数据拟合上式,即可求得动力学速率常数 k_a 及 k_b 等值.

如果只考虑 Al_b , 也有提出以下方程式^[12]:

$$\log [Al_b]_{un} = \log [Al_b] - (k_b / 2.303) t$$

式中, $[Al_b]_{un}$ 为在时间 t 尚未反应的 Al_b .

另外,由于 Al_b 的形态范围较广,仅用一个速率常数往往不能拟合全部实验数据,因而有提出把 Al_b 及 k_b 分为两段^[11],分别定为 Al_{b_1} , Al_{b_2} 和 k_{b_1} , k_{b_2} , 并设想 Al_{b_1} 为 OH 桥的低聚物, Al_{b_2} 为含有 O—O 桥的中聚物^[13]. 若认为测定时的吸光率(A)与 Al-Ferron 反应产物是同步

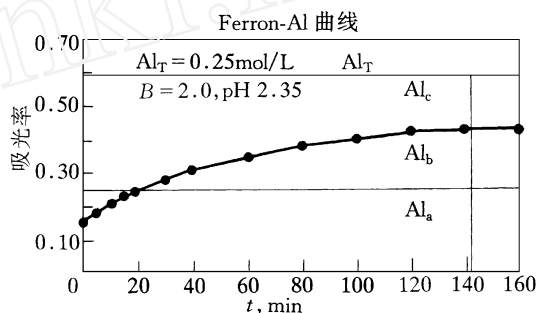


图 4 逐时络合比色法测定曲线

Fig. 4 Ferron timed complexation spectrometric curve

的,可用下式直接求定 k_b ^[14],

$$A_t = A_0 + (A_s - A_0)[1 - \exp(-k_{bT}t)]$$
$$A_t = A_0 + (A_{t1} - A_0)[1 - \exp(-k_{b1}t)] + (A_s - A_{t1})[1 - \exp(-k_{b2}t)].$$

尽管 Ferron 逐时络合比色法已有较多应用,尚有若干方面还在不断研究发展中.例如:(1) Ferron 与聚合物可否直接络合;(2) 缓冲溶液可否与 Ferron 预先混合一次投入;(3) 缓冲溶液中 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 会使 Ferron 降解,混合使用需停放 5—7 天;(4) Al_a 的反应时间有认为 30s,有提出 3—5min;(5) Ferron 的加入量应达到 Al 的 50 倍以上;(6) 测定延时传统用 2—3 小时,新提出可以用 30 分钟,等等.

由于碱化度或水解度并不能精确反映或控制溶液中羟基络合物的形态分布,以 Ferron 法把它们划分为 Al_a , Al_b , Al_c 的方法有可能发展为常规测定和检验指标.

5 聚十三铝的形成和形态稳定性

聚合氯化铝的制备方法很多,常是向铝溶液中加入强碱液或固体碱,或是在不足量强酸中溶解氢氧化铝凝胶、金属铝、铝矿粉等.一般认为聚十三铝(Al_{13})是聚合铝中的最佳凝聚絮凝成分,其含量可以反映制品的有效性,因而高含量 Al_{13} 成为聚合铝制造工艺追求的目标.但是, Al_{13} 的生成条件和形态组成却一直是争论焦点.近年提出 Al_{13} 生成需有前驱物(precursor)的论点得到较多赞同^[15,16].由于 Al_{13} Keggin 笼状结构的核心是 AlO_4 四面体配位,不符合其沉淀物以八面体配位的热力学规律,从而经实验研究,提出在部分中和的铝溶液内已存在 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 四面体结构作为前驱物的观点.目前认为,向铝溶液中加入碱液的界面上存在较大的 pH 差值,会生成 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 及随后的 Al_{13} . 这时有影响的因素除 Al 液的浓度和当时的水解度外,还有碱液的浓度和注入速度,混合搅拌强度, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 与 Al_{13} 生成速度的匹配,等等.各种条件的最佳组合才能生成最多量的聚十三铝.

表 2 不同加碱方式的聚合铝形态差异

Table 2 The chemical speciation of PAC with various approaches of base injection

加碱方式	浓度, mol/L	水解度 B *	Al_a , %	Al_b , %	Al_c , %
AlCl_3 溶液	0.100	0	97.20	2.80	0
慢速注入 0.5 mol/L NaOH, 0.04 mL / min	0.100	1.0	66.83	32.68	0.49
	0.125	1.5	48.92	50.42	0.66
	0.111	2.0	22.81	73.39	3.80
	0.100	2.5	12.48	82.85	4.67
一次加入, 强烈搅拌, 80 °C加热溶解	0.125	1.0	58.98	36.98	4.04
	0.125	1.5	45.38	50.40	4.22
	0.125	2.0	26.77	66.35	6.48
	0.125	2.5	15.36	55.38	29.26
加入固体 碳酸钠粉	0.125	1.0	88.02	10.74	1.26
	0.125	1.5	63.04	28.20	7.96
	0.125	2.0	52.78	33.00	14.22
	0.125	2.5	16.86	20.68	62.46

表 2 是以不同加碱方式所得形态分布结果,表明在 Al_b 的产率上有很大区别.若干文献和我们的实验证明:(1) 在不加碱的铝盐纯溶液中很难由自发水解生成 Al_{13} ^[2, 17];(2) 在人工加碱强制水解的铝盐纯溶液中,一定条件下生成的 Al_b 基本上等于 Al_{13} , 例如表 3 所示^[2, 12, 16];

(3)在微量含碱的溶液或天然水中投入传统混凝剂时,生成的 Al_b 将以低聚物 Al_{b1} 为主,并可 有少量 Al_{13} 存在^[13, 18].

表 3 Ferron 法和²⁷Al NMR 法测定结果比较

Table 3 Comparison of speciation determined by Ferron and NMR methods

$Al_T, mol/L$	B	Ferron, %			NMR, %			Al_{13}/Al_b
		Al_a	Al_b	Al_c	Al_m	Al_{13}	Al_u	
0.100	1.0	66.83	32.68	0.49	61.43	32.88	5.69	1.01
0.125	1.5	48.92	50.42	0.66	39.28	51.18	9.54	1.01
0.111	2.0	22.81	73.39	3.80	16.46	74.76	8.78	1.02
0.100	2.5	12.48	82.85	4.67	9.75	82.92	7.33	1.00

注: Al_T = 总量, Al_m = 单体 + 二聚体, Al_u = NMR 未能测定部分

按照聚十三铝在溶液中生成的这三条概念和规律,可以提出 Al 的形态转化模式如图 5 所示.

聚十三铝在水溶液中有在一定时间内保持其形态不继续水解的稳定性,因而在水处理絮凝过程中可以发挥更高的电中和凝聚及架桥絮凝作用,这也使得聚合铝比传统混凝剂有更高的效能.图 6 是聚合铝投入水中后在不同 pH 值和不同时间 内的 Ferron-Al 曲线,它们的几乎重合表明其形态具有相当的稳定性. Al_{13} 形态稳定性的原因可能与其结构有关.由于其核心为 AlO_4 四面体而外围有 12 个八面体包围,其继续水解和结构重组都受到一定阻碍,因而可保持相对的稳定性.

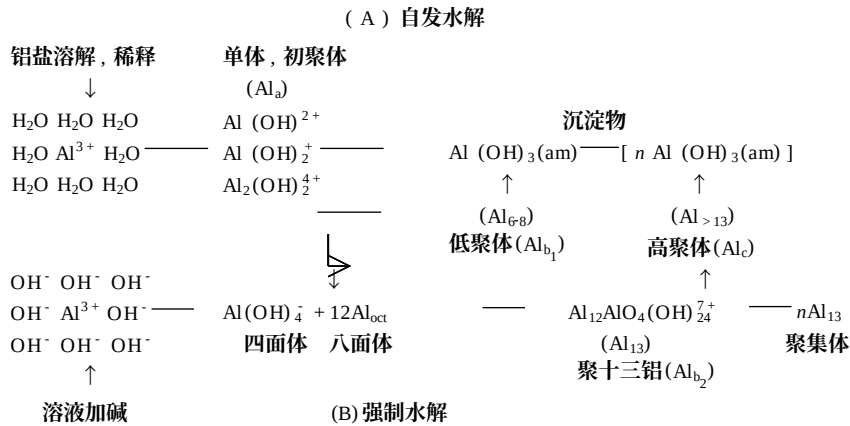


图 5 Al(III) 溶液形态转化途径简图

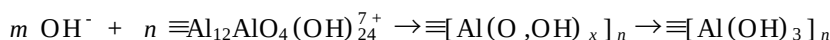
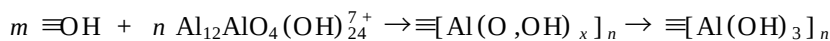
Fig. 5 Simple scheme of reaction pathways in Al solution

6 聚合铝与颗粒物的相互作用

聚合铝絮凝剂在水处理过程中投加后,正是由于其以 Al_{13} 为主的形态分布和稳定性,在一系列行为特征和效能上与传统铝盐混凝剂有很大不同.例如,Zeta 电位,流动电流,絮凝指数,吸附特征,凝聚 - 絮凝区域图等都表现出其特异性能^[2, 19]. 可以认为,无机高分子絮凝剂在形态特征、作用机理和行为效能上与铝盐铁盐等传统混凝剂都有区别,而其优势形态与水体颗粒物的作用机理是核心问题,目前尚缺乏充分研究.

传统铝盐混凝剂如硫酸铝或氯化铝的作用机理,一般认为有:(1)电中和凝聚及吸附架桥为主和(2)凝胶絮团粘结卷扫为主等两类典型过程.何种作用为主,将决定于水质 pH 值、颗粒物浓度及水流扰动强度等条件.实际上是水解反应、吸附过程和流体湍流三种动力学的综合作用结果,而这些作用的历程都是在微秒、数秒内进行的.由于水解反应比吸附和颗粒碰撞过程要更快些,一般认为混凝剂的水解及形态转化领先于在颗粒物上的吸附. Al_{13} 在一般水质条件下只能少量生成,因此传统混凝剂的主要作用形态应是自发水解产物即初聚物、低聚物和凝胶沉淀物.现有的机理模型和定量模式都是在此概念上提出及应用的^[20-22].

聚合铝中的主要组分 Al_{13} 具有相对的形态稳定性,投入处理水中后,即可直接吸附在颗粒物表面,发挥很强的电中和及架桥粘结作用,因此,其过程是首先吸附.水体颗粒物(例如粘土矿物和腐植质等)大多含有大量 $-OH$ 基团,羟基聚合物如 Al_{13} 是 $-OH$ 基不饱和化合态,它们在界面上的吸附实际是 $-OH$ 基的配位和互补.随后,也可发生与溶液中的 OH^- 相互作用的水解过程.结果在界面上将生成氢氧化铝凝胶沉淀物,进一步发挥粘结团聚作用,



其中,由含四面体 AlO_4 的 Al_{13} 转化为均匀八面体 $Al(OH)_3$ 的机理,目前并没有完全阐明.有人认为在 Al_{13} 外围八面体增多时会促使核心四面体转化为八面体,也有认为是溶液中阴离子的促进作用,仍是研究中的问题^[7, 16].

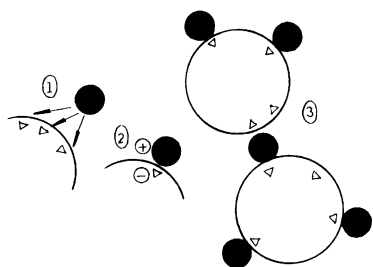


图 7 铝聚合物絮凝机理模型^[26]

Fig. 7 The aluminum polymer flocculation model suggested by^[26]

多核络合物与颗粒物固体界面的相互作用研究,近年应用小角度 X-射线散射(SAXS)、X-射线边缘吸附微结构(EXAFS)、固体核磁共振(MAS NMR)、原子力显微镜(AFM)等界面结构鉴定仪器进行探讨的文献日益增多^[23-26].文献^[26]提出铝聚合物与胶体硅颗粒作用的模型如图 7 所示.认为(1)表面上首先形成铝硅结合位,(2)吸附进行电中和,(3)硅颗粒间架桥,并认为作用机理与有机高分子絮凝剂相同.

本文认为无机高分子的絮凝机理并不等同于有机高分子.无机羟基聚合物的分子量和尺度远低于有机高分子,并且是继续发生水解的介稳中间产物,它们借助于微米级小颗粒的相互聚集成链状物进行电中和及架桥作用,同时本身又逐步转化形态为凝胶沉淀物.因此,它们的凝聚絮凝作用机理应介于传统混凝剂和阳离子有机絮凝剂之间,属于多核羟基络合物的表面络合、表面水解及表面沉淀过程,有特异的机理模型和定量计算模式.

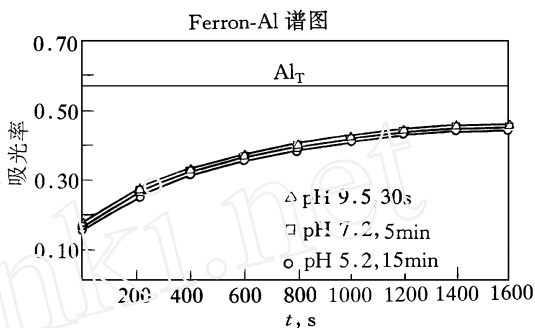


图 6 聚合铝形态的稳定性

Fig. 6 The stability of Al_{13} species

图 8 为这两类絮凝模型的设想简图,图 9 则是聚合铝絮团的电镜显微图象.

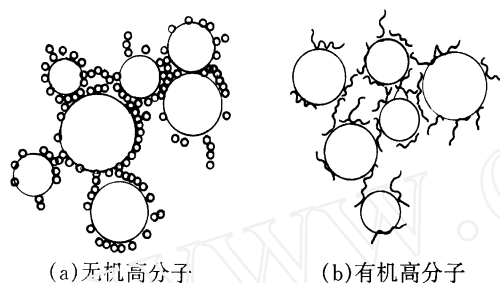


图 8 两类高分子絮凝模型

Fig. 8 Models for two types of polymer



图 9 聚合铝絮团的电镜显微图象

Fig. 9 Micrograph of PAC flocs

本文中引用了栾兆坤、冯利等同志的部分实验资料,谨此致谢.

参 考 文 献

- 1 汤鸿霄. 浑浊水铝矾絮凝机理的胶体化学观. 土木工程学报, 1965, 11(1): 45
- 2 Tang Hongxiao, Luan Zhaojun. In: Hahn H H *et al.*, (eds). Chemical water and wastewater treatment IV. Springer-Verlag, 1996, 83—93
- 3 Brosset C *et al.* Studies on the hydrolysis of metal ions, XI, The aluminumion Al^{3+} . Acta Chem Scand, 1954, 8: 1917
- 4 Hem J D, Roberson C E. In: Melchior D C, Basset R L, eds. Chemical modeling of aqueous systems II, American Chemical Society, 1990, Ch. 33, 430—446
- 5 Goldberg S *et al.* In: Sposito G, Lewis Publishers, (ed). The environmental chemistry of aluminum 2nd Ed, 1995, Ch. 7, 271—331
- 6 Akitt J W *et al.* ^{27}Al nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis and polymerisation of the hexa-aquo-aluminum(III) cation. J C S Dalton Trans, 1972: 604—610; 1981: 1606—1628
- 7 Bottero J Y *et al.* Mechanism of formation of aluminum toihydroxide from keggian Al_{13} polymers. J Colloid and Interf Sci, 1987, 117(1): 47—57
- 8 Bottero J Y *et al.* Hydrolysis and flocculation: a structural approach through small-angle X-ray scattering. Journal De Physique IV, 1993, 3: 211—218
- 9 Tang Hongxiao, Stumm W. Coagulating behaviours of Fe(III) polymeric species, I, II. Water Research, 1987, 21(1): 115—121, 123—128
- 10 汤鸿霄. 无机高分子絮凝剂的基础研究. 环境化学, 1990, 9(3): 1—12
- 11 Jardine F M, Zelazny L W. Mononuclear and polynuclear aluminum speciation through differential kinetic reactions with ferron. Soil Soc Am J, 1986, 50: 895—900
- 12 Parker D R, Bertsch P M. Identification and quantification of the " Al_{13} " tridecameric polycation using ferron. Environ Sci Technol, 1992, 26: 908—921
- 13 Luan Zhaojun, Tang Hongxiao. Chemical species distribution and transformation in polyaluminum chemical solution. J of Environ Sci, 1990, 2(2): 25—39
- 14 栾兆坤. 无机高分子絮凝剂聚合氯化铝的基础理论与应用研究 [博士学位论文]. 中国科学院生态环境科学中心, 1997

- 15 Bertsch P M. Conditions for Al_{13} polymer formation in partially neutralized aluminum solutions. *Soil Sci Am J* , 1987 , 51 : 825 —828
- 16 Bertsch P M, Parker D R. In: Sposito G(ed). *The environmental chemistry of aluminum*, 2nd Ed. Lewis Publishers, 1995 , Ch. 4 , 117 —168
- 17 Van Benschoten J E, Edzwald J K. Chemical aspects of coagulation using aluminum salts. *Water Research* , 1990 , 24 : 1519
- 18 冯 利. 无机高分子絮凝剂与传统絮凝剂絮凝机理的对比研究 [博士学位论文]. 中国科学院生态环境研究中心, 1997
- 19 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* , 1997 , 16 (6) : 457 —505
- 20 Amiratharajah A, O'Melia C R. *Water quality and treatment* , 4th ed. AWWA, McGraw-Hill, 1990 , Ch. 6 , 269 —365
- 21 Letterman R D, Iyer D R. Modeling the effects of hydrolyzed aluminum and solution chemistry on flocculation kinetics. *Environ Sci Technol* , 1985 , 19 : 673
- 22 Dentel S K. Application of the precipitation-charge neutralization model of coagulation. *Environ Sci Technol* , 1988 , 22 : 825
- 23 Chisholm C J *et al.* Evidence for multinuclear metal-ion complexes at solid/water interfaces from X-ray absorption spectroscopy. *Nature* , 1990 , 348 : 528 —531
- 24 O'Day P A *et al.* X-ray absorption spectroscopy of cobalt (III) multinuclear surface complexes and surface precipitates on kaolinite. *J Colloid Interface Sci* , 1994 , 165 : 269 —289
- 25 Mason A *et al.* Chemistry and structure of $Al(OH)_3$ /Organic precipitates, a small angle X-ray scattering study. *Langmuir* , 1994 , 10 : 4344 —4355
- 26 Lartiges B S *et al.* Flocculation of colloidal silica with hydrolyzed aluminum: an ^{27}Al solid state NMR investigation. *Langmuir* , 1997 , 13 : 147 —152

1997-10-20 收到

FLOCCULATION MORPHOLOGY FOR HYDROXYL POLYMER OF POLY - ALUMINUM CHLORIDE

Tang Hongxiao

(State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry , Research Center for Eco - Environmental Sciences , Chinese Academy of Sciences , Beijing , 100085)

ABSTRACT The transformation of species for hydroxyl polymer is a key problem of inorganic polymer flocculants. Their morphology should consist of the processes in research and development , production and application. There are two main aspects of the speciation for aluminum polymer: hexagonal rings model and tridecameric Al model. The multi-functional parameter hydrolysis is more useful than basicity. Ferron timed complexation spectroscopy is a practical method for speciation of hydroxyl polymer. The formation and stability of Al_{13} are important research topics. The mechanism of flocculation for inorganic polymer is at the position between the traditional coagulants and the organic flocculants.

Keywords morphology , hydroxyl polymer , hydrolysis , Al_{13} , particulates.