

浅论铝盐的水解和吸附电中和过程中被凝聚物浓度的影响

王晓昌

(西安建筑科技大学, 西安, 710055)

摘 要

通过对凝聚机理和铝盐在水中水解过程的分析,提出了铝盐水解物吸附引起胶体电中和的数学模式,论述了被凝聚物浓度对铝盐水解过程的影响。在实际的凝聚过程中,铝盐的水解和向胶体表面的吸附是同时进行的,部分铝盐在完成水解之前就以前中间产物的形态吸附于胶体表面。胶体溶液的浓度愈高,这种倾向就愈强。由于较低水解度的物种具有较高的单位电荷浓度,它们能显示较强的电中和能力,因此,随着胶体溶液浓度的增高,达到最佳凝聚 ζ 电位所需的比投药量会降低。

关键词: 铝盐水解, 吸附电中和, 胶体脱稳, ζ 电位。

关于水处理中的凝聚(Coagulation)过程的研究一般包括两个方面的问题,一是作为凝聚剂的金属盐的水解过程(Hydrolysis reaction),二是水解产物作用于胶体颗粒引起胶体脱稳的过程(Destabilization)。从60年代起出版和发表的许多有价值的著述和论文^[1-6]基本上奠定了当今凝聚理论的基础。本文所要提出的是迄今的研究中尚未详细讨论的一个问题,即在凝聚剂水解和吸附电中和两个过程中如何考虑被凝聚物浓度的影响问题。常用作凝聚剂的金属盐有铝盐和铁盐,而铝盐用的最广泛。本文以铝盐为重点讨论其水解和吸附电中和过程,并结合以往试验的一些结果来讨论被凝聚物浓度的影响。

1. 铝盐的水解过程和水解产物

铝盐的水解过程比较复杂,存在于水中的铝盐水解产物多达二三十种^[7]。表1列出了主要的水解反应和平衡系数^[8]。根据这些数据可绘出如图1所示的铝盐溶解度图,广泛地用于水处理的铝盐主要有硫酸铝和聚合氯化铝。硫酸铝投入水中的初始形态为 Al^{3+} 和 SO_4^{2-} ,其水解反应平衡基本上符合图1所示的规律。聚合氯化铝在制备过程中已形成了一部分水解聚合物,投入水中后其形态和反应过程不同于硫酸铝,但试验表明其形态仍依水的pH而异,说明其仍然发生水解,且在很大程度上显示类似于硫酸铝的凝聚性质^[9,10]。

一般来说,铝盐的水解平衡状态取决于投入水中的铝盐浓度和溶液的pH。在酸性(pH<5)条件下,主要的水解产物是比电荷(电荷量/摩尔铝离子)高、聚合度低的溶解性低分子物种;随着pH值的升高,比电荷低、聚合度高的物种开始生成;在一般浓度的情况下,pH达到5.5以上时, $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{+}$ 会成为主要水解物种,同时溶液中开始存在不定形 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{am})$;在中性(pH=7)附近, $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{am})$ 的溶解度达到最小值,溶解性水解

产物浓度降低,但主要物种还是带正电荷的高分子.带负电荷的 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 一般要到 $\text{pH} > 8$ 之后才会成为主要水解物种.

以上讨论的主要是铝盐水解的反应平衡问题,而未涉及水解的动力学过程和反应速度.在一定的 pH 条件下,铝离子的水解是经过一系列的中间过程由低水解度向高水解度过渡最终达到平衡的.由于铝盐往往在很短的时间内便完成水解,在一般情况下,讨论水解平衡比讨论反应速度更有意义.因此,在讨论水处理中的凝聚过程时,往往会根据溶液的 pH 和铝盐浓度先考虑铝盐的水解,然后考虑水解产物作用于胶体颗粒导致胶体脱稳.然而,这种考虑方法实际上是忽视了在铝盐水解过程中(尽管时间很短)水解的中间产物与胶体颗粒的相互作用.在胶体溶液浓度较低时,这种相互作用也许不显著,但在浓度较高时,众多胶体颗粒的巨大表面的存在必然会对铝盐的水解过程产生影响.

表 1 铝离子的主要水解反应方程式和反应平衡系数

Table 1 Aluminum hydrolysis reactions and equilibrium coefficients

水解反应方程式	$\lg K(25^\circ\text{C})$
1. $\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{AlOH}^{2+} + \text{H}^+$	-4.97
2. $\text{AlOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$	-4.3
3. $\text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}^+$	-5.7
4. $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+$	-8.0
5. $2\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	-7.7
6. $3\text{Al}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+} + 4\text{H}^+$	-13.94
7. $13\text{Al}^{3+} + 28\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{14}^{5+} + 32\text{H}^+$	-98.73
8. $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{am}) = \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	-31.5

注: $\text{Al}(\text{OH})_3$: 溶解性氢氧化铝; $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{am})$: 不定形(Amorphous)氢氧化铝结晶.

2. 铝盐水解物吸附引起的电中和

用吸附电中和机理来解释铝盐水解物引起的胶体脱稳能够澄清用双电层压缩机理所不能说明的某些问题,例如胶体的电性逆转现象等.对于吸附的描述一般是借用高分子吸附的理论,但从图 1 可以看到,在通常的 pH (弱酸性到中性)条件下,铝盐的水解产物大都是带正电的物种,因此,在多数情况下,静电作用力是发生吸附的主要动力之一.这些带正电的水解物吸附于带负电的胶体表面必然引起胶体表面电位的变化.许多研究结果表明^[11-16],不论用硫酸铝还是聚合氯化铝作凝聚剂,不论是对于浊度还是有机色度体系,凝聚剂的最佳投量都与某一 ζ 电位值范围相对应. ζ 电位可以作为评价吸附引起的电中和程度的指

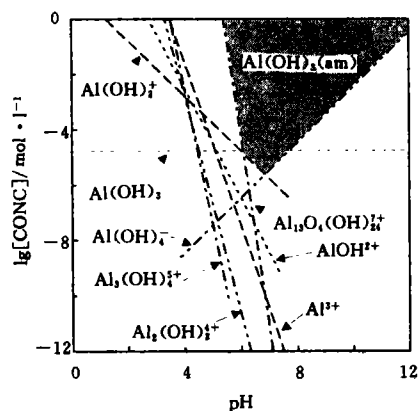


图 1 铝盐溶解度图

Fig. 1 Solubility diagram of aluminum at equilibrium

标. 下面我们将用一数学模式来讨论铝盐水解物吸附引起的胶体 ζ 电位的变化.

设一胶体溶液, 其胶体个数浓度为 N_0 . 如果单个胶体颗粒所带的负电荷为 $q_0^{(-)}$, 则该溶液的电荷浓度可表示为 $N_0 \cdot q_0^{(-)}$. 根据 ζ 电位的定义^[17], 胶体的初电位可写为:

$$\zeta_0 = q_0^{(-)} / 4\pi\epsilon a \quad (1)$$

式中, ϵ : 溶液的介电常数, a : 胶体颗粒的半径.

如果向该溶液投入浓度为 x 的铝盐(按 Al^{3+} 计), 发生水解后生成的水解物的个数浓度为 N_{Al} , 粒子所带电荷的平均值为 $q_{\text{Al}}^{(+)}$, 则溶液中铝盐的电荷浓度可表示为 $N_{\text{Al}} \cdot q_{\text{Al}}^{(+)}$, 且电荷浓度与铝盐浓度 x 有下述关系:

$$N_{\text{Al}} \cdot q_{\text{Al}}^{(+)} = \alpha \cdot x \quad (2)$$

式中, α 为单位摩尔铝盐(按 Al^{3+} 计)在水中的电荷浓度. 根据表 1 可知, α 值与铝盐的水解程度, 即生成的铝盐物种有关. 设单位摩尔 Al^{3+} 的电荷浓度为 Q_0 , 根据水解反应的化学量关系可将其他物种的单位摩尔电荷浓度(按 Al^{3+} 计)表示为 Q_0 的倍数. 表 2 列出了几种主要物种的水解度(OH/Al 摩尔比)和电荷浓度. 设这些带正电的水解铝盐粒子均匀地吸附于分散在溶液中的胶体颗粒的表面, 则胶体表面的电荷将由 $q_0^{(-)}$ 变为:

$$q_1 = q_0^{(-)} + \alpha x / N_0 \quad (3)$$

q_1 取决于负电荷的 $q_0^{(-)}$ 和正电荷的 $\alpha x / N_0$ 绝对值的大小. 这时胶体的 ζ 电位为:

$$\zeta_1 = q_1 / 4\pi\epsilon a \quad (4)$$

式(1)~(4)概括了在铝盐凝聚剂吸附引起胶体电中和或 ζ 电位变化的过程中, 一些主要参数之间的关系. 这些参数包括胶体的初始电荷 $q_0^{(-)}$, 胶体个数浓度 N_0 , 投加铝盐浓度 x 及单位摩尔 Al^{3+} 在水中的电荷浓度 α . 对于浊度体系, 个数浓度 N_0 与重量浓度成比例, 因此, x/N_0 与常用的 ALT 比(铝离子重量浓度/浊质重量浓度)具有同一意义.

表 2 铝盐的主要水解物种、水解度 (OH/Al 摩尔比) 和电荷浓度之间的关系

Table 2 Principal aluminum species, their OH/Al ratios and electrical charges

水解物种	OH/Al 摩尔比	相对电荷浓度*	水解物种	OH/Al 摩尔比	相对电荷浓度*
Al^{3+}	0	Q_0	$\text{Al}_3(\text{OH})_4^{3+}$	4/3	$(5/9)Q_0$
AlOH^{2+}	1	$(2/3)Q_0$	$\text{Al}(\text{OH})_2^+$	2	$(1/3)Q_0$
$\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$	1	$(2/3)Q_0$	$\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{4+}$	28/13**	$(7/39)Q_0$

* 设单位摩尔 Al^{3+} 的电荷浓度为 Q_0 , 其他物种的电荷浓度(按单位摩尔 Al^{3+} 计)按 Q_0 的倍数表示.

** 根据表 1 所示的水解反应 7, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{4+}$ 的 OH/Al 摩尔比为 28/13.

3. 胶体溶液浓度对铝盐投量的影响

3.1 ζ 电位和最佳凝聚剂投量

根据吸附电中和理论, 凝聚剂的最佳投量对应于一定的表面覆盖率. 因此, 在相同的凝聚条件下, 凝聚剂投量和胶体溶液浓度之间存在化学计量关系 (Stoichiometry), 即凝聚剂投量正比于胶体溶液浓度. 这样的话, 在式 (3) 中对应于最佳凝聚条件的 x/N_0 应当是一定数. 如果铝盐的水解过程不受胶体浓度的影响, 则单位摩尔 Al^{3+} 在水中的电

荷浓度 α 应当是一定的, 因此, 由式 (3) 和 (4) 计算的凝聚 ζ 电位对应于最佳凝聚条件也是一定的。这说明了用测定 ζ 电位来控制凝聚剂最佳投量是合理的。

3.2 胶体溶液浓度对铝盐最佳投量的影响

为了探讨胶体溶液浓度对铝盐最佳投量的影响, 用较高浓度的高岭土悬浊液进行了系列性的凝聚试验^[10,15,18]。其中结合 ζ 电位测定的烧杯试验 (Jar-test) 的条件如下:

a. 试样用高岭土: Water-Washed Kaolins ASP 170, 平均粒径 $0.55\mu\text{m}$ (pH7.0 时 ζ 电位为 -31.5mV)。

b. 铝盐凝聚剂: 聚合氯化铝溶液 (Al_2O_3 10%)。

c. 搅拌条件 (普通六连搅拌器): 快速搅拌 3min ($150\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$), 快速搅拌结束时采样测定 ζ 电位; 慢速搅拌 30min ($30\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$); 静水沉淀 30min。

d. ζ 电位仪: 美国 Rank Brothers 公司制的 Electrophoresis Apparatus Mark I。

图 2 概括了 ζ 电位测定的一组结果。图中的三条直线 (双对数坐标) 对应于不同凝聚操作过程的最佳铝盐投量 (用 ALT 比表示)。 $\zeta = -10\text{mV}$ 是连续流凝聚-絮凝-沉淀操作的最佳条件, $\zeta = -13 \sim -15\text{mV}$ 是烧杯试验的最佳条件, 而 $\zeta = -20\text{mV}$ 是流动床造粒操作 (Fluidized pellet bed operation) 的最佳条件^[18]。凝聚 pH 均控制在中性范围 (7.0 左右)。在高岭土悬浊液浓度为 $300\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 到 $10\,000\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 的范围内, 最佳 ALT 比和悬浊液浓度 (T) 之间存在下述指数关系:

$$\text{ALT} = k \cdot T^{-b} \quad (5)$$

式中, $b=0.43$, k 随凝聚所要求的 ζ 电位而不同。

由式 (5) 可推算出, 当悬浊液浓度增加 10 倍时, 达到相同凝聚效果 (相同 ζ 电位) 的 ALT 比将减少为原来的 0.37 倍, 也就是说铝盐的投量仅为原来的 3.7 倍。这种凝聚剂投量并不按悬浊液浓度成比例增加的现象在水处理实践中常常遇到, 但尚未得到满意的解释。

4. 胶体溶液浓度对铝盐水解的影响

从表 2 所示的几种铝盐水解物种的相对电荷浓度可知, 相同量的铝盐 (按 Al^{3+} 计) 在不同的水解条件下会具有不同的电荷浓度。为此在式 (3) 的推求过程中引入了单位摩尔 Al^{3+} 的电荷浓度 α 。如果将凝聚过程考虑为铝盐先在水中发生水解, 再吸附于胶体表面引起电中和的话, 铝盐的水解将主要受 pH 的支配而与胶体溶液浓度无关。然而, 在实际的凝聚操作中, 铝盐是直接投入胶体溶液的, 因此, 铝盐的水解和其在胶体表面的吸附是同时进行的, 两个过程不可能分开, 也必然相互影响, 胶体溶液浓度愈高, 相互影响愈大。

一般说来, 铝盐水解是从低水解度的物种向高水解度的物种过渡, 当胶体浓度比较高时, 铝盐很有可能在完成水解之前就以低聚合度的中间产物的形态吸附于胶体表面。由于

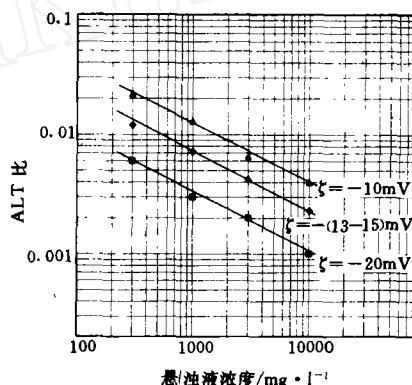


图 2 悬浊液浓度、ALT 比和凝聚电位

Fig. 2 Turbidity and ALT ratio with the degree of charge neutralization

较低水解度的物种具有较高的单位电荷浓度,它们会具有比最终水解物种更强的电中和能力,所以,达到同样电中和效果的铝盐浓度并不按比例关系随胶体浓度增加.在中性 pH 的条件下,一般认为铝盐水解的主要物种是 $\text{Al}_3\text{O}_4(\text{OH})_7^{+}$,其相对于 Al^{3+} 的单位电荷浓度为 7/39(表 2).比它水解度低的物种,例如 $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{+}$ 和 $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{+}$ 的相对单位电荷浓度分别为 2/3 和 5/9,依次为 $\text{Al}_3\text{O}_4(\text{OH})_7^{+}$ 电荷浓度的 3.7 和 3.1 倍.如果一部分本应水解为 $\text{Al}_3\text{O}_4(\text{OH})_7^{+}$ 的铝盐,在尚未完成水解之前就以水解度比较低、但单位电荷浓度比较高的中间产物的形态吸附于胶体表面的话,铝盐就会显示较强的电中和能力.

5. 结语

通过对凝聚机理和铝盐在水中水解过程的分析,提出了铝盐水解物吸附引起胶体电中和的数学模式,从中得出影响胶体电中和程度,即 ζ 电位的主要因素有胶体个数浓度 N_0 、投加铝盐浓度 x 及其单位电荷浓度 α ,其中 α 与铝盐的水解程度有关.由于水解和吸附两个过程是同时进行的,部分铝盐在完成水解之前会以中间产物的形态吸附于胶体表面,胶体浓度愈高,这种倾向愈强.考虑到较低水解度的物种往往具有较高的单位电荷浓度,它们能显示较强的电中和能力,因此,随着胶体溶液浓度的增高,达到最佳凝聚 ζ 电位所需的比投药量(x/N_0 或 ALT 比)会降低.

由于铝盐的水解和吸附是比较复杂的过程,完全定量分析是很困难的.本文仅仅是对这一过程进行简化和定性的讨论,且讨论的范围主要是中性 pH 条件和浊度体系.对于其他胶体系统,例如有机色度等,因为铝盐和有机物分子间的作用已不仅仅是吸附,还包括复杂的络合反应(Al-organic complex formation)^[16],本文的讨论不完全适用.

致谢:本文的完成曾得到日本北海道大学总长丹保惠仁博士的指点,在此深表谢意.

参 考 文 献

- [1] Stumm W, Morgan J J, 1962. Chemical Aspects of Coagulation. *J. AWWA*, **54**(8): 976
- [2] Stumm W, O'Melia C R, 1968. Stoichiometry of Coagulation. *J. AWWA*, **60**(5): 514
- [3] Stumm W, Morgan J J, 1981. Aquatic Chemistry. 2nd ed., John Wiley & Sons, New York
- [4] O'Melia C R, 1972. Coagulation & Flocculation. in Weber W J (ed.), *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, Wiley-Interscience, New York
- [5] Amiratharajah A, Mills K M, 1982. Rapid-Mix Design for Mechanisms of Alum Coagulation. *J. AWWA*, **74**(4): 210
- [6] Rubin A J, Kovac T W, 1974. Effect of Aluminum(III) Hydrolysis on Alum Coagulation. in Rubin A J (ed.), *Chemistry of Water Supply, Treatment and Distribution*. Ann Arbor Science, Ann Arbor, Mich
- [7] Stoll R J, Van Helden A K, de Bruyn P L, 1976. Hydrolysis-Precipitation Studies of Aluminum(III) Solutions. 2. A Kinetic Study and Model. *J. Colloid Interface Sci.*, **57**(1): 115
- [8] Amiratharajah A, O'Melia C R, 1990. Coagulation Processes, Destabilization, Mixing and Flocculation. in Pontius F W (ed.), *Water Quality and Treatment*. 4th ed., McGraw-Hill, Inc.
- [9] 丹保惠仁,伊藤英司,1977.天然有機着色水の凝集に関わる電気泳動的研究.水道協会雑誌, **46**(1): 38
- [10] 王曉昌,丹保惠仁,1993.ベレット流動層による高濁・色度の処理.水道協会雑誌, **62**(3): 26
- [11] 丹保惠仁,1965.水処理における凝集機構の基礎的研究(Ⅱ).水道協会雑誌, **34**(2): 27
- [12] Matijevic E, Janauer F E, Kerker M, 1964. Reversal of Charge of Lyophobic Colloids by Hydrolyzed Metal Ions. *J. Colloid Sci.*, **19**: 333

- [13] Black A P, Chen C L, 1965. Electrophoretic Studies of Coagulation and Flocculation of River Sediment Suspension with Aluminum Sulfate. *J. AWWA.* , **57**(12) : 354
- [14] Dental S K, Gossett J M, 1988. Mechanism of Coagulation with Aluminum Salts. *J. AWWA.* , **80**(4) : 187
- [15] Tambo N, Wang X C, 1993. Control of Coagulation Condition for Treatment of High-Turbidity Water by Fluidized Pellet Bed Separation. *J. Water SRT-Aqua.* , **42**(4) : 212
- [16] Tambo N, Wang X C, 1993. Application of Fluidized Pellet Bed Technique in the Treatment of Highly Colored and Turbid Water. *J. Water SRT-Aqua.* , **42**(5) : 301
- [17] 関集三(監译), 1992. コロイド化学の基礎. 化学同人
- [18] Tambo N, Wang X C, Ozawa G, 1994. Fluidized-Pellet-Bed Operation: A New Technique for High-Rate Solid/Liquid Separation of High-Concentration Suspensions. *Proceedings of ICEWW'94, Beijing*, 268

1995 年 11 月 9 日收到.

CHARACTERISTICS OF ALUMINUM COAGULATION; THE INFLUENCE OF SUSPENSION CONCENTRATION ON HYDROLYSIS REACTION AND ADSORPTION-CHARGE NEUTRALIZATION

Wang Xiaochang

(Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an, 710055)

ABSTRACT

In this paper, the author has proposed a mathematical model to describe the process of adsorption and charge neutralization by hydrolyzed aluminum species on the basis of coagulation mechanism. The influence of suspension concentration on aluminum hydrolysis was discussed. As an aluminum salt is dosed to a suspension, the adsorption of aluminum species on the surface of the suspended particles may compete with aluminum hydrolysis and some of the less hydrolyzed species may have already been adsorbed before the completion of hydrolysis reaction. Such a tendency may become stronger when the suspension concentration is higher. Because the less hydrolyzed aluminum species have higher specific positive charge, they are more effective in neutralizing the negative charge of the suspended particles. Therefore, as the suspension concentration becomes higher, the specific aluminum dosage required for neutralizing the particles to an optimum zeta potential for coagulation is decreased substantially. This gives a reasonable explanation of the non-stoichiometric relation between aluminum dosage and suspension concentration.

Keywords: aluminum hydrolysis, adsorption-charge neutralization, zeta potential.