

混凝过程中铝与聚合铝水解形态的动力学转化及其稳定性*

栾兆坤 汤鸿霄 于忱非

(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 采用 Ferron 逐时络合比色法,并结合电泳测定研究了混凝过程中氯化铝(AC)和聚合氯化铝(PAC)的水解形态动力学转化及稳定性.结果表明,AC在混凝过程中所形成的水解形态完全不同于PAC的预制水解聚合形态,其电荷及分子量均明显低于聚合铝且不稳定.AC随混凝条件如投加浓度、pH和混合时间而变,而PAC-25水解聚合形态不随混凝条件变化,始终保持稳定状态.AC水解沉淀规律与理论计算相符并形成无定形 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 絮体颗粒,而PAC则与理论计算相悖,延迟沉淀并形成与铝盐不同沉淀特性的网状絮体沉淀.同时也证实了优势 Al_{13} 形态只有在特定预制条件下才能形成,在混凝过程中似乎不可能形成.

关键词 铝;聚合物;混凝过程;水解动力学;形态转化;稳定性.

1 前言

已往研究表明^[1-3],投加的铝盐在混凝过程中形成的水解形态,尤其是水解聚合形态对负电荷胶体颗粒表面的专属吸附/电中和脱稳作用是导致水体胶体颗粒相互聚集成粗大的絮体颗粒而迅速沉降的重要先决条件.凝聚絮凝效率很大程度上取决于混凝过程中絮凝剂的水解形态分布特征.因此,了解水处理混凝过程中铝盐与聚合铝的水解形态分布特征及其动力学稳定性,对于提高混凝效率,阐明凝聚机理,建立定量的凝聚模式都具有重要而实际的意义.

铝的水解反应及其形态转化不仅取决于溶液铝浓度,而且对混合条件,如温度、pH、配位体浓度及种类以及反应时间都十分敏感,因此其水解生成物复杂多变.尽管对此已有大量的研究与讨论^[4,5],但由于已往的研究结果多是依据铝的化学平衡反应及其热力学数据而加以推测,因而至今仍存在许多不同的见解和疑问,尤其是在水处理混凝过程中铝盐的水解动力学反应及其形态转化,水解形态的稳定性,更缺乏较深入而系统的研究.

水解与凝聚动力学研究表明^[6,7],在混凝过程中,铝水解反应与其电中和/吸附脱稳作用大致是同步进行的,即在微秒或几秒的快速混合阶段内完成.因此,表征发生在此瞬间所发生的铝水解反应及其形态分布特征将是十分困难的,问题的关键在于发展一种能够适用于表征在此瞬间所形成的各种水解形态的动力学分析方法. Al-Ferron 逐时络合比色法已被广泛地用来表征聚合铝溶液中水解聚合形态分布特征^[8-10].本文主要论述了采用该法并结合电泳测定方法来表征发生在混凝混合各阶段,氯化铝和聚合氯化铝所形成的水解形态特征及其稳定性,并对其动力学转化过程进行了较详细讨论.

2 材料与方法

用于研究的铝絮凝剂有 AlCl_3 (简称 AC), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (AS) 和不同碱化度(B)的聚合氯化铝

第一作者简介:男,46岁,副研究员

*国家自然科学基金(29477280)资助

溶液(PAC),浓度均为 0.1 mol/L. 根据文献^[11]研究结果,不同类型的铝和聚合铝溶液的水解形态分布特征列于表 1 中.

表 1 铝(AC)和聚合铝(PAC)溶液的水解形态分布特征

Table 1 The properties of alum and polyaluminum used for analysis hydrolyzed species under flocculation conditions

絮凝剂	类型	碱化度 (B)	形态分布, %			主要赋存形态	典型形态表达式
			Al _a	Al _b	Al _c		
AC	A	0	100	0	0	Al _a	Al ³⁺ ; Al(OH) ²⁺
AS	A	0	100	0	0	Al _a	Al ³⁺ ; Al(OH) ²⁺
PAC-10	B	1.0	70.7	29.0	0.3	Al _a + Al _{b1}	Al ₂ (OH) ₂ ⁴⁺
PAC-18	B	1.8	51.6	46.3	2.4	Al _{b1} + Al _{b2}	Al ₇ (OH) ₁₇ ⁴⁺
PAC-25	C	2.5	5.6	85.3	9.1	Al _{b2}	Al ₁₃ O ₄ (OH) ₂₄ ⁷⁺

实验是在絮凝搅拌机上按絮凝程序进行. 实验水采用 1/2 的自来水和 1/2 的去离子水混合配制而成. 向已预调至预定 pH 的 250mL 实验水中定量地加入不同类型的铝盐,快速混合(200r/min) 30s 后转入慢速混合(40r/min) 20min,在不同时间间隔取样即时分析铝的水解形态和 pH 值. 形态分析采用 Al-Ferron 逐时络合比色法,程序为:向预先已加入 10mL Ferron 络合比色液的 50mL 容量瓶中迅速加入 40mL 处理水样混合均匀,然后立即倒入比色皿中,放入 Lambda-2 型高精度自动分光光度仪上,于 370nm 处每隔 1s 逐时测定吸收值的变化,测定时间分别为 30min 和 120min. Ferron 络合比色液配制采用一次混合法^[8],形态分类依据文献[10, 11]. 电泳迁移率(EM)是在慢速混合形成絮体后取样用 501 型激光 Zeta 电位仪测定. pH 用 Orion pH 计测定.

3 结果与讨论

3.1 快速混合 30s 后,铝盐与不同 B 值聚合铝的水解形态分布及其稳定性

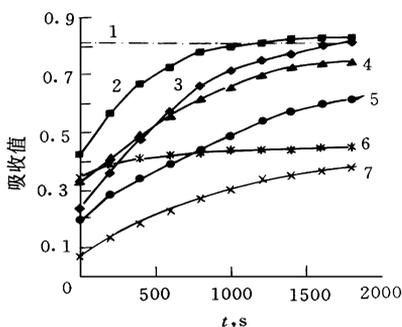


图 1 实验水中的 Al-Ferron 的动力学曲线

1. Standard Al 2. AC 3. AS 4. PAC-10
5. PAC-18 6. PAC-25 7. PAC-19

Fig. 1 The dynamic curves of Al-Ferron timed complex for various alum coagulants

由于混凝过程中铝的水解速度与其电中和/吸附脱稳大致是在微秒或几秒瞬间完成,这种瞬间反应无法取样测定,同时为使其结果与凝聚动力学研究结果相符^[12],因此着重研究在快速混合 30s 后 AC 与 PAC 的水解形态. 图 1 是在 pH5.2 时不同类型铝絮凝剂的 Al-Ferron 逐时络合比色的动力学曲线,投加铝浓度为 $10^{-3.7}$ mol/L (5.4 mg/L),此浓度大致相当于一般天然水混凝处理所投加的典型剂量上限.

从图 1 曲线可见,AC 和 AS 的 Al-Ferron 络合速度最快,PAC 的 Al-Ferron 逐时络合反应速度随碱化度(B)的增加而逐渐减慢,PAC-25 反应最慢. 根据上述结果计算并绘制不同类型的铝絮凝剂水解形态分布特征见图 2. AC 和 AS 所形成的优势水解形态主要是 Al_a (46%) 和 Al_{b1} (38%),而 PAC 的优势水解形态主要是

Al_{b1}和 Al_{b2}, 且随 B 值增加 Al_{b2}增多, 如 PAC-25 的 Al_{b2}形态达 80 % 以上. 已有文献表明, Al-Ferron 的络合反应是不可逆反应并符合于一级反应速率方程^[12]:

$$A_t = A_a + A_{b0}(1 - e^{-K_{bT}t}) \quad (1)$$

式中, A_t, A_a 和 A_{b0} 分别表示在不同时间所测得的吸收值, K_{bT}为溶液中总的水解聚合形态 Al_{bT} (Al_{bT} = Al_{b1} + Al_{b2}) 的一级反应速率常数. 不同类型铝絮凝剂的 K_{bT}值列于表 2. 从表 2 的 K_{bT}值对比可见, 随 B 值增加, K_{bT}值逐渐减小, 表明水解形态随 B 值增加而增大. 此外相同 B 值的 PAC 的 K_{bT}与其溶液中的 *K_{bT}对比亦可反映出快速混合阶段 PAC 的水解聚合形态的稳定性. 如 PAC-10 和 PAC-18 的 K_{bT}明显地低于 *K_{bT}, 而 PAC-25 的 K_{bT}和 *K_{bT}大致相同, 表明在快速混合后, 低 B 值的 PAC-10 和 PAC-18 中 Al_a 和 Al_{b1} 水解形态仍趋于向大分子量的水解聚合形态发展, 而高 B 值的 PAC-25 的 Al_{b2} 水解聚合形态则基本稳定, 几乎不发生形态转化反应.

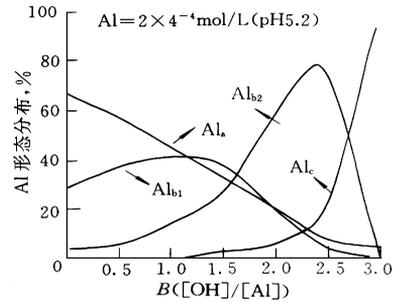


图 2 不同 B 值的聚合铝絮凝剂水解形态分布特征

Fig. 2 The distribution of hydrolyzed species for alum coagulant as a function of B value in the test water

表 2 AC 与 PAC 的 Al-Ferron 络合反应的速度常数 K_{bT}和 *K_{bT}

Table 2 Comparison of rate constants of Al-Ferron timed complex for AC and PAC after water added (2 × 10⁻⁴ mol/L) and in solutions(0. 1mol/L)

絮凝剂	碱化度(B)	K _{bT}	*K _{bT}
AC	0	4.78 × 10 ⁻²	—
AS	0	4.34 × 10 ⁻²	—
PAC-10	1.0	3.63 × 10 ⁻²	2.64 × 10 ⁻¹
PAC-18	1.8	2.24 × 10 ⁻²	3.64 × 10 ⁻¹
PAC-25	2.5	1.23 × 10 ⁻²	1.13 × 10 ⁻²

虽然在快速混合 30s 后所得的水解形态与发生在微秒或几秒瞬间生成的水解形态相比, 仍然可能是凝聚动力学上的滞后形态, 实际瞬间生成的凝聚形态可能还要小得多. 但它可反映不同类型的铝盐在凝聚混合阶段的赋存凝聚形态特征以及投加浓度的稀释作用的影响. 显然可见, 稀释作用对 AC 或 AS 的水解影响最明显, 投加铝盐后迅速水解生成 Al_a 及 Al_{b1} 形态, 而 PAC 由于预制形成了一定量的 Al_{b1} 和 Al_{b2} 类水解聚合形态, 因此投加浓度的稀释作用明显取决于 B 值. B 值越大, Al_{b2} 含量越多, 即 Al₁₃ 越多, 稀释作用影响越小^[13].

3.2 快速混合过程中 pH 对铝盐及聚合铝水解聚合形态的影响

向一系列预调不同 pH 的实验水中投加相同铝浓度 (10^{-3.7} mol/L) 的 AC 和 PAC-25 后, 快速混合 30s 立即取样测定, 结果见图 3. 由图可见, 在不同 pH 时, PAC-25 的 Al-Ferron 逐时络合比色动力学曲线几乎无变化, 而 AC 则显示不同变化趋势. 在 pH6.2 以上, 随 pH 升高反应趋于加快, 尤其在 pH4.8 和 pH8.3 更为明显. pH5.2 时最为缓慢, 表明在快速混合后, PAC-25 的水解聚合形态已不受 pH 变化的影响, 仍可保持相对稳定状态, 而 AC 的水解形态则随 pH 变化而迅速转化.

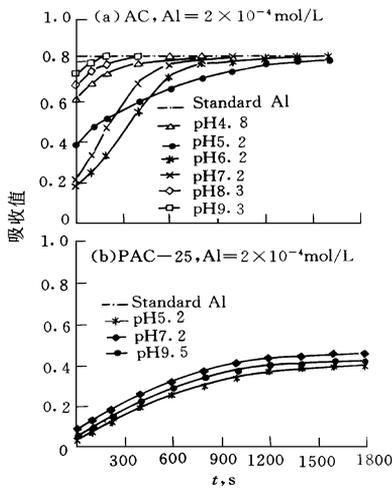


图 3 AC和 PAC-25 的 Al-Ferron 逐时络合动力学曲线

Fig. 3 Comparison of the dynamic curves of Al-Ferron timed complex of AC and PAC-25 at different pH values

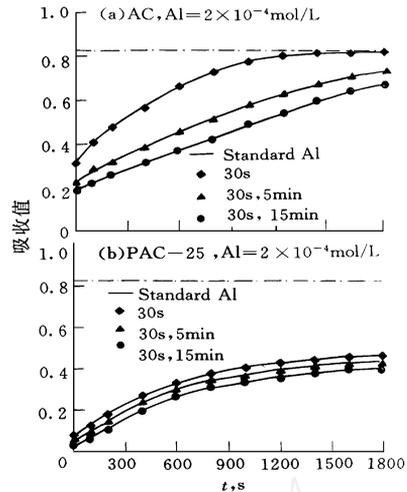


图 4 AC和 PAC-25 水解形态在混凝过程中的 Al-Ferron 逐时络合曲线

Fig. 4 Comparison on the curves of Al-Ferron timed coupled for Ac and PAC-25 during rapid and slow mixing

3.3 混凝反应时间对铝盐及聚合铝水解形态转化及稳定性的影响

图 4 是在 pH5.2 时, AC 和 PAC-25 的水解形态在混凝反应过程中的 Al-Ferron 逐时络合动力学曲线的对比, 明显地反映了混合反应时间对 AC 和 PAC-25 的水解形态影响的差别. 由图可见, 随混合反应时间的延长, AC 的 Al-Ferron 逐时络合曲线逐渐降低, 而 PAC-25 则无明显变化. 说明 AC 水解形态随混凝反应时间而逐渐由单体 Al_a 形态向 Al_{b1} 和 Al_{b2} 水解聚合形态转化, 而主要由 Al_{13} 形态组成的 PAC-25 已不受混合反应时间的影响, 基本保持稳定状态.

上述结果表明, 混合时间对铝盐水解形态转化具有显著的影响, 铝盐凝聚硅颗粒的研究指出^[15], 具有最高脱稳电位的铝水解形态是在 $< 0.1s$ 形成, 增加反应时间导致低电位水解形态生成. 在实际混凝过程中, 由于电中和/ 吸附凝聚作用是在瞬间完成, 因此生成最佳凝聚形态似乎不能依据铝的水解- 沉淀的化学平衡条件来推论.

3.4 铝和聚合铝的溶解度及电泳特征

图 5 是在投加剂量分别为 $10^{-3.7} mol/L$ 和 $10^{-3.3} mol/L$ 时, 快搅 30s 随之慢搅 30min 后静沉 30min, 取样过滤 ($0.45\mu m$) 后测定的溶解铝浓度, 然后绘制 AC 和 PAC-25 实测溶解度数据与理论计算溶解度的对比图 (图 5). 图中理论溶解度曲线引自文献^[16]. 从图可见, 在慢速混合 30min 后, 水中 AC 溶解形态的变化基本符合理论计算曲线变化的趋势, 即在 pH 5 以下及 pH 8 以上, 其水解优势形态主要为 Al^{3+} 、 $Al(OH)_2^+$ 和 $Al(OH)_4^-$. 在 pH 5—8 范围, 快速混合阶段 AC 水解将迅速生成 Al_a 和 Al_{b1} 类水解形态, 但这些水解形态都是不稳定的, 在慢速混合

30min 后, 绝大部分都转化为无定型氢氧化物絮状微粒 $Al(OH)_3(am)$ 。相反, PAC-25 在 pH 8 以下, 没有明显沉淀生成, 说明 PAC-25 中的 Al_{b2} 聚合形态在投加后的水解趋势与无定型 $Al(OH)_3(am)$ 理论溶解度相悖, 具有较高的稳定性和明显延迟沉淀趋势。

图 6 是在相同剂量时, AC 和不同 B 值的 PAC 形成颗粒絮体 EM 值随 pH 变化的对比。由图可见, 在 pH 5—6 范围, 各种铝絮凝剂的 EM 均呈最高正电位值且随 B 值增加而增大, 如 AC 最高 EM 为 2.24, 而 PAC-25 为 3.56。pH 增加导致 EM 下降并在 pH 7 以上相继达到等电状态, 进而变为负值。在 pH 7.2 以上 AC 为负电性, 而 PAC-25 在 pH 9 以下均呈正电性。表明在混凝过程中, AC 最终生成的是弱正电荷的无定型 $Al(OH)_3(am)$ 或是其表面结合水解形态的絮体颗粒, 而 PAC-25 则是由高正电荷的 Al_{13} 聚集体叠加的网状絮状颗粒^[17]。

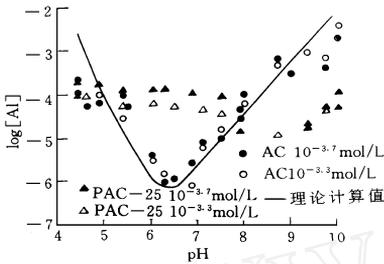


图 5 AC 和 PAC-25 实测的溶解度

Fig. 5 Experimental solubility diagrams for AC and PAC-25

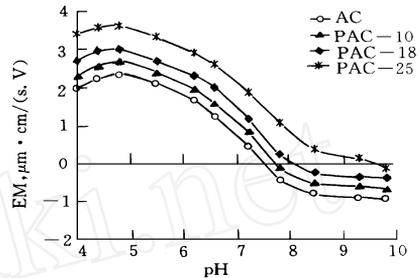


图 6 各种铝盐形成的氢氧化铝絮体的 EM 值随 pH 的变化

Fig. 6 Comparison of the electrophoretic mobilities of hydroxide flocs for al and PAC-25 coagulants under different pH values

此外, 电泳测定结果还表明, PAC-25 拥有比 AC 更高、更宽范围的正电荷, 而这对决定电中和/吸附凝聚负电荷的胶体颗粒的剂量和适用范围是十分重要的。

4 结 论

上述实验结果表明, 传统凝聚剂如铝盐在投加到处理水中后, 似乎不会生成高电荷的 $Al_{13}O_4(OH)_{24}^+$ 聚合形态。在 pH 5.0—5.5 的快速混合阶段, 铝盐水解可生成拥有最高正电荷的水解聚合形态, 但仅是 Al_{b1} 形态, 增加反应时间或提高 pH 值均导致低电荷的水解形态生成。混凝过程中铝盐生成的可溶性水解形态将在反应过程中迅速转化成无定形的氢氧化铝沉淀微粒, 其水解-沉淀反应遵循其理论计算的溶解沉淀规律。因此, 铝盐生成的低电荷的单体或低聚形态的电中和/吸附凝聚脱稳作用是导致颗粒絮凝沉降的重要先决条件, 即使 $pH > 7$ 的条件下也可能是如此^[14]。这也是导致铝盐凝聚絮凝效能明显低于聚合铝的重要原因。

此外, 在混凝过程中, 混合时间对铝盐水解形态转化及其电中和/专属吸附作用可能是至关重要的, 由于水解与凝聚脱稳都是在微秒或秒级瞬间发生, 而化学平衡条件下铝的水解-沉淀反应平衡时间可能几小时或几天, 因此铝的最凝聚脱稳形态不能依据化学热力学平衡数据计算所得的水解形态来解释。

混凝过程中聚合铝形态稳定性表明,预聚合作用明显地消除了混凝条件,如 pH、碱度、混合时间对铝水解形态转化的影响,并导致优势的 Al_{13} 最佳凝聚形态的形成,这种 Al_{13} 形态可明显减缓水解进程,延迟沉淀并形成与铝盐具有不同电泳及溶解特征的絮体颗粒. 由于预聚合成 Al_{13} 最佳凝聚形态,因此投加后即可发生显著电中和/吸附凝聚脱稳作用,这种强烈的电中和/吸附作用及粘附絮凝架桥作用是导致聚合铝高效絮凝作用的重要原因.

参 考 文 献

- 1 汤鸿霄. 无机高分子絮凝剂的基础研究. 环境化学, 1990, 8(3): 1
- 2 Hahn H H, Stumm W. Kinetics of coagulation with hydrolyzed aluminum, J Colloid & Inter Sci, 1968, 28: 133
- 3 栾兆坤, 汤鸿霄. 聚合铝的凝聚絮凝特征及作用机理. 环境科学学报, 1992, 12(3): 130
- 4 Base C F, Mesmer R E (eds). The Hydrolysis of Cations. New York: Wiley, 1976
- 5 Bersillion J L, Hsu P H *et al.*. Characterization of hydroxy-aluminum solution. Soil Sci Soc Am J, 1980, 44: 630
- 6 Stol R J *et al.* Hydrolysis-precipitation studies of aluminum() solution, 2. A kinetic study and model. J Colloid & Inter Sci, 1976, 57: 115
- 7 Amirthjaraiah A, Mills K K. Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation. Jour AWWA, 1982, 74: 210
- 8 Jardine P M *et al.* Mechanism of aluminum adsorption on clay minerals and peat. Soil Sci Soc Am J, 1986, 50: 895
- 9 Duffy S J, Vanloon G W. Characterization of amorphous aluminum hydroxide by the Ferron method. Environ Sci & Technol, 1994, 28: 1950
- 10 栾兆坤, 汤鸿霄. 聚合铝形态分布特征及其转化规律. 环境科学学报, 1988, 8(2): 146
- 11 栾兆坤, 冯利, 汤鸿霄. 水解聚合铝溶液中形态分布的定量模拟研究. 环境科学学报, 1995, 15(1): 39
- 12 栾兆坤, 汤鸿霄, 陈瑶. 聚合铝絮凝动力学过程的研究. 环境化学, 1996, 15(6): 523
- 13 姚重华等. 水中稀释对聚合氯化铝形态分布的影响. 环境化学, 1991, 10(2): 1
- 14 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, (1): 45
- 15 Klute R. Destabilization and aggregation in turbulent pipe flow. In Proceeding of the 4th Gothenburg Symposium (Hahn H. Hand Klute R, eds), Berlin Heidelberg, New York: Springer, 1990
- 16 Van Benschoten J E, Edzwald J K. Chemical aspects of coagulation using aluminum salts. Water Res, 1990, 24: 1527
- 17 Bertch P M. Conditions for Al_{13} polymer formation in partially neutralized aluminum solutions. Soil Sci Soc AM J, 1987, 51: 1987

1995-12-22 收到

DYNAMIC TRANSFORMATION AND STABILITY OF HYDROLYZED ALUM AND POLYALUMINUM IN THE COAGULATION AND FLOCCULATION PROCESSES

Luan Zhaokun , Tang Hongxiao , Yu Chenfei

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

ABSTRACT Dynamic transformation and stability of alum (AC) and polyaluminum (PAC) in the coagulation and flocculation processes were studied by Al-Ferron timed complex colorimetric method and electrophoretic mobility. The results showed that the hydrolyzed species of AC formed in the coagulation and flocculation processes were different from the polymerized species of PAC and their charge and size were lower than those of PAC. The hydrolyzed species of AC were unstable and depended upon the coagulation conditions such as concentration ,pH and mixing time. On the contrary ,the polymeric species of PAC-25 were relatively stable over pH ranges and the mixing time. Solubility studied showed that AC precipitation are able to be adequately described by amorphous $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ solubility ,but PAC-25 was retained upon precipitation and yielded a different network floc particle. It is also demonstrated that the superior Al_{13} species did not appeared to be formed in the hydrolysis of alum during coagulation and flocculation processes because some special conditions were required for the formation of the Al_{13} species.

Key words alum ,polyaluminum ,species ,transformation ,stability ,coagulation ,flocculation.