November 1997

聚合氯化铝与传统混凝剂的 凝聚-絮凝行为差异

汤鸿霄 栾兆坤

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

本文综合阐述无机高分子絮凝剂与传统混凝剂在化学特征和凝聚-絮凝行为机理 上的差异. PAC 的主要成分聚十三铝在预制条件下才能大量生成,它们对水解反应有 一定的稳定性,直接吸附在颗粒物表面,发挥强烈的电中和及粘结架桥作用,其流动 电流、5 电位、絮凝指数及凝聚-絮凝区域图等,均与传统混凝剂有很大不同,其计算 模式应根据表面络合及表面沉淀原理建立.

关键词: 聚合氯化铝, 混凝剂, 凝聚-絮凝.

聚合氯化铝(PAC)作为新型水处理剂,自六十年代以来,颇有取代传统的硫酸铝之 趋势. 但其絮凝效能显著高于硫酸铝的根本原因并未清楚阐明, 更无定论. 这在一定程 度上影响其生产和应用向更高阶段发展.

一种通常的推论认为,传统药剂直接投放于水中,其水解生成形态由于受到水质等 条件的制约,不能形成最有效的絮凝形态和发挥其最高效能,而聚合氯化铝在人工控制 的条件下预制生产,可以达到预期的最佳状态,投放入水即可发挥电中和及架桥的优异 絮凝作用。这种设想虽然有合理性,但并不一定完善,而且未得到实验证实,尚有很大 研究讨论余地[1].

在长期的研究工作中,我们发现人工预制的铝或铁聚合物,从形态、特性、功能到 作用机理,都与传统的铝盐或铁盐混凝剂有很大不同,应看作是新一代制品,需要建立 自己的基础理论和技术工艺体系,本文选取聚合铝的若干实验实例来阐述这一问题[2].

1 铝水解中间产物的化学形态

铝盐在溶液中进行水解-络合-聚合-胶凝-沉淀-晶化这一系列转化过程时的化学形态 是历年大量文献的研究内容,特别是对其水解-络合-聚合的溶解态中间产物形态争论甚 多而难以统一,这主要表现在两类观点上:

(1) 铝化合态的传统研究方法是化学分析法和电位滴定法. 提出水解形态的连续变 化分布系列,其羟基化合态由单体到聚合体,按六元环的模式发展,直到生成沉淀仍保 持着拜耳石的结构[3.4]. 这种观点的理论基础是多核络合物的核链(core-links)络合机理, 在数十年中占统治地位,但尚缺乏直接的结构鉴定证明.

(2) 近年来兴起的核磁共振²⁷Al NMR 法和小角度 X-射线衍射法的鉴定结果则不同于上述观点,提出只存在单体、二聚体、和 Al₁₃即 Al₁₂AlO₄(OH)²⁴及更高聚集体的形态分布模式^[5,6]. 这类测定结果仍存在一些未知部分,虽 Al₁₃的存在已得到更多的承认,但尚不能说明溶液中形态生成和转化的完整过程.

即使目前,各研究者的争论并未取得一致.这主要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.

现在尚没有一种能够确切测定 AI(I)聚合物形态的鉴定方法,其中比较简单实用的是 Ferron 逐时络合分光光度法. Ferron 试剂与 AI(I)的单体及不同聚合物有不同的反应速率. 从而把它们分为三类,即:(1)Al。包括单体及初聚物(Al_{1-3});(2)Al。包括低聚物(如 Al_{6-8})和中聚物(Al_{13});(3)Al。包括高聚物($Al_{>13}$)和溶胶态[$nAl(OH)_3^{\circ}$]. 这种方法虽只粗略分类,并不能判断上述两类观点,但却能测定 Al_{6} 的含量,有很大的实用价值.

表 1 是我们的实验结果,表明 Ferron 法测定的 $Al_1\%$ 与核磁共振(NMR)法测定的 $Al_{13}\%$ 十分相近, $Al_{13}/Al_b\approx 1$. 由此可见,在一定条件下,可以认为 $Al_b=Al_{13}$,以 Ferron 法测定 Al_b 即可判定 Al_{13} 相对含量. 不过,在不同的制备条件下, Al_b 中仍可能含有 Al_{13} 以外的其他形态.

Table 1 Comparison of speciation determined by Ferron and NMR methods NMR/% Ferron / % Al_{13}/Al_b AlT(M) \boldsymbol{B} Al_b Al_{13} Al_n Al. Al_c Al_m 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 82.92 1.00 82, 85 4.67 9.75 7.33 0.100 2, 5 12, 48

表 1 Ferron 法和27 Al NMR 法测定结果比较

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

2 聚十三铝的生成机理

一般认为聚十三铝 (AI_{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 AI_{13} 成为聚合铝制造工艺追求的目标.

在实验室和水处理工艺中,传统混凝剂的应用通常是把铝盐直接溶于水中或把铝的浓溶液再加以稀释. 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.

近年来对 Al₁₃的生成机理研究又有新的重要进展,有人提出其生成过程需要有 Al(OH),作为前驱物^[7]. 在 Al₁₂AlO₄(OH)²⁴的核环(Keggin)结构中 Al 的四面体构成核心,其外围是 12 个八面体,来自溶液中的单体或二聚体,如图 1 所示. 有四面体结构的 Al(OH),高子据认为是在碱的加入点生成的. 在加入的强碱与酸性铝溶液的界面上将有 pH 值的局部区域突变升高,有可能产生 Al(OH),并随后生成聚十三铝. 由此认为

Al(OH); 的存在是生成 Al₁₃的前提条件,而此条件在高效聚合氯化铝预先制备时得到很好的满足. 但是,在铝盐直接投入水中溶解时,若 pH 值较低而 Al(OH); 存在很少,则 Al₁₃的生成就有很大限制.

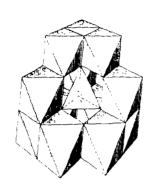


图 1 Al₁₃的 Keggin 结构 Fig. 1 Keggin structure of Al₁₃

这样,Al(Ⅱ)在溶液中的形态就有两种转化途径,一种是铝盐在水中的自然溶解及水解的过程可以称为"自发水解"过程,另一种则是铝盐溶液中加入强碱形成局部 pH 值升高而强烈水解的过程可以称为"强制水解"过程.图 2 中的(A)和(B)分别表示这两种不同形态转化途径.

许多实验研究表明,在直接投加铝盐的 纯溶液中,Al_b含量很低而且不一定是聚十 三铝,例如表 2 中 AlCl₃ 和 Al₂ (SO₄)₃ 的溶 液,其最主要成分是 Al₄,Al_b 甚少且不一定 是 Al₁₃. 慢速注入法可得到最多的 Al₁₃,但不

应理解为由于反应进行缓慢,而是由于强碱微滴与铝液间有大量界面而 pH 发生局部突变,可产生甚多 Al(OH)。的缘故. 一次加碱和固体粉末加碱时生成的 Al。都比慢速注入要少. 在大规模生产条件下如何生成更多的 Al(OH)。以及 Alia应是工艺发展的方向.

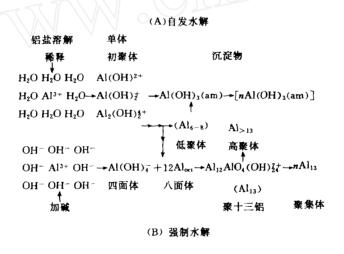


图 2 Al (Ⅱ) 溶液形态转化途径简图

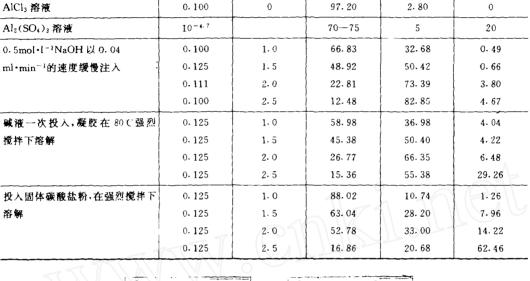
Fig. 2 Simple scheme of reaction pathways in Al(1) solution

单个 Al_{13} 的粒度已鉴定为约 2. 5nm,它们时常结合成线型及枝状的聚集体,其异形系数约为 1-2. 图 3 是以光子相关法 (PCS) 得到的激光光散射图谱. 它反映了两种 PAC 的粒度分布. 图 3A 为本实验室制备的 PAC,B=2.0,[Al] $=0.3mol \cdot l^{-1}$. 一部分单颗粒粒度为 2. 5nm,聚集体的尺寸在 40-300nm 范围. 图 3B 是唐山工业产品,B=1.8,

溶液为「Al] = 0.3mol·l·l.与图 3A 大致相似,但存在一部分小聚集体在 3-4nm,大 部分聚集体在 40-500nm, 1nm 附近可能是低聚物的响应值.

Table 2 Distribution of Ala, Alb, Alc in solutions prepared with different approaches					
制备方法	浓度/mol·l⁻¹	В	Al ₄ /%	Al _b /%	Al _c /%
	0.100	0	97. 20	2. 80	0
○4)3 溶液	10-4-7		70-75	5	20
I·I-1NaOH以0.04	0.100	1.0	66. 83	32.68	0.49
n-1的速度缓慢注入	0.125	1.5	48.92	50.42	0.66
	0.111	2.0	22. 81	73- 39	3. 80
	0.100	0.5	10.40	00.05	

表 2 不同方法制备的溶液中 Al,, Al, Al, 的分布



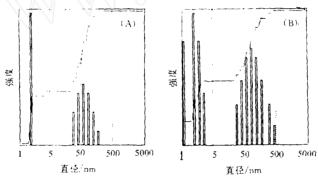


图 3 PAC 粒度分布的光子相关光谱

Fig. 3 The PCS diagrams for particle size distribution of PAC samples

3 AI (Ⅲ) 化合态在水中的稳定性

铝盐混凝剂在应用时投入水中后,将被混合稀释到 10-4-10-5mol·l-1, pH 升高到 6-7以上. 根据反应动力学研究, 水解和吸附均在微秒级发生, 聚合物在 1s 后生成, Al(OH)₃(am)在1-7s 中生成. 各反应步骤的层次以及与颗粒物的电中和作用将决定于 药剂品种、水的化学组成及颗粒浓度、搅拌的方式与强度等等[8].

传统混凝剂在浓溶液中的化合态主要是 Al。即单体和初聚体,很少 Al。聚合物. 在投 加入水后,由于稀释及 pH 值升高,将迅速发生水解,向生成初聚体及低聚体方向进展,大 致是按六元环的结构成长,生成低聚物,或者直接转化生成沉淀物 Al(OH)₃(am)以及 [nAl(OH)₃(am)]. 在常见水质情况下,生成 Al(OH); 进而生成 Al₁₃的机会很少. 基本上是按图 2 中(A)的途径发展.

按照图 2 中 (B) 的途径良好预制的 PAC 中含有多量的 Al_{13} 聚合体,它们对水解有较高的稳定性,在投入水中后相当时间内和不同 pH 的环境中,可以保持其形态不变. 图 4 是 PAC 样品投入水中后的 Ferron 逐时络合比色曲线 (2×10^{-4} mol·l⁻¹Al). 在 15min 的时间内和 pH=5. 2—9. 5 的范围内其化合态的分布很少变化. 这说明 Al_{13} 具有对水解反应的相对稳定性,在与颗粒物相互作用中可体现其原有的最佳形态.

图 5 表示 PAC(B=2.5)与 AlCl₃ 在恒定 pH 值溶液中以流动电流检测器测定的结果对比、Al(\mathbb{T})化合态吸附在检测器的运动活塞表面而产生流动电流,两种药剂的流动电流都随投入剂量增多而增大,但 PAC 总是比 AlCl₃ 要大得多,PAC 可以更快地响应并迅速转为正值,而 AlCl₃ 则一直没有达到零点。流动电流值与 ζ 电位值呈线性关系。这表明 PAC 的吸附与电荷状态均与 AlCl₃ 有很大区别。

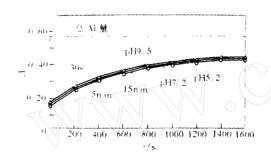


图 4 PAC 在溶液中的 Ferron 逐时络合图谱
Fig. 4 The timed Ferron complexation spectrometric diagrams of PAC in solution after dosing dilution

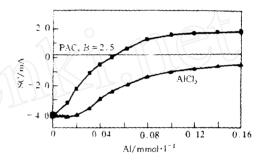


图 5 PAC 和 AlCl₃ 的流动电流测定值 Fig. 5 The streaming current of PAC and AlCl₃ as a function of dosing

4 PAC 与颗粒物的相互作用

在水处理絮凝过程中,投入的药剂与水中污染颗粒物相互作用。铝的各种化合态吸附在颗粒物表面上发生电中和及粘结架桥效应,使微细颗粒能够聚集而易于从水中分离。传统混凝剂进入水中后迅速发生水解,生成低聚物以至沉淀物。与此同时,将发生它们在颗粒物表面的吸附过程。预制的PAC及其Alip投入水中后,Alip及其聚集体将在一定时间内保持其原有形态并立即吸附在颗粒物表面,由于其分子量较大而且整体电荷值较高,因而趋向吸附的力量很强,将会优先结合到颗粒物上。

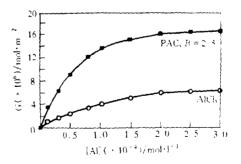


图 6 不同絮凝剂的 Al(Ⅱ)化合态的 吸附等温线

Fig. 6 The adsorption isotherm of Al(■) species of different coagulants

图 6 是 PAC 和 AlCl₃ 在高岭土悬浊液上 Al(\mathbb{I})化合态的吸附等温线,pH=5.0—5.2,表示在单位表面积上铝化合态的吸附量 $G(10^{-6}\text{mol} \cdot \text{m}^{-2})$ 与溶液中剩余铝平衡浓度 $C(10^{-4}\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})$ 的分布关系,吸附曲线均成 Langmuir 型,其形式与图 6 中 PAC 的 \mathcal{E} 电位曲线是相应一致的。因此,PAC 的吸附及电中和效应都要比 AlCl₃ 强得多.

5 凝聚-絮凝中的表现

图 7 所绘是以 PAC 和 AICI。在同样条件下分别去除浊度时,它们的凝聚-絮凝行为和效果的比较.

图 7a 是在投药和混和后生成絮体的絮凝指数 (flocculation index). 此参数以光电絮凝检测仪在线测定、它测定流动状态下悬浊液的脉动浊度,从而反映聚集后絮体的数目和大小,提供絮凝状态的信息[9]. 测定结果表现为絮凝指数 (R):

$$R = (L/A)^{1/2} (\Sigma N_1 C_1^2)^{1/2}$$

式中,N 为数目浓度,C 为不同粒度 i 的絮体散射截面积,L 为检测器光路长度,A 为其有效截面积,悬浊液在慢速搅拌后于流动中由检测器测定,悬浊液 pH 值为 7.3,投药量为 10^{-5} mol Al·l⁻¹、由图 7a 可见,在同样投药量时,絮体的成长速度受 PAC 的促进要比AlCl₃快得多。

图 7b 为投药后絮体的 4 电位、样品在快速搅拌后取出立即用 Zetaplus 仪测定、

图 7c 表示沉淀 10min 后上澄液的浊度,以光散射浊度仪测定.显然,以 PAC 得到的零电荷点及最低浊度所需投药量都要比 AICl₃ 低得多.

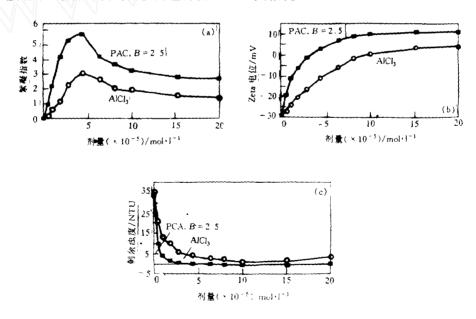


图 7 凝聚-絮凝除浊特性

Fig. 7 The coagulation-flocculation behaviors in turbidity removal

近些年来,许多研究者致力于绘制综合的凝聚-絮凝区域图 (Coagulation diagram),

按照投药量、pH 值及颗粒物表面浓度等参数划分不同区域,反映和预报凝聚-絮凝状况和 作用机理, 我们根据实验资料,假定剩余浊度降到原水浊度的 30%以下即算良好絮凝,绘 出相应的凝聚-絮凝区域图如图 8 所示.

图 8 绘出两种药剂投加剂量(-1g Al mol·l-1)与溶液 pH 值相应的良好絮凝区域。 曲线 A 和曲线 B 之间的区域是 PAC 的良好絮凝区,曲线 1 是 ZP=0 的最优区. 另一方

面,曲线 A 与曲线 C 之间是 AlCl₃ 的良好絮 凝区, 曲线 2 是其 ZP=0 的最优区, 曲线 B 的外下方是 PAC 剂量不足或 pH 过高的不 良絮凝区 I. 曲线 A 的上方区域 ■则是投药 过量的再稳定区. 显然, AICl。的全部良好絮 凝区都包括在 PAC 区内. 曲线 C 的外右下 侧区域 I 是 AlCl。的不良絮凝区,但仍在 PAC 的良好絮凝区内,

由图 8 可见, PAC 与 AlCl。有不同的絮 凝效能和作用机理,预制的 PAC 有更广的良 好絮凝区,在更低剂量即可达最优除浊效果.

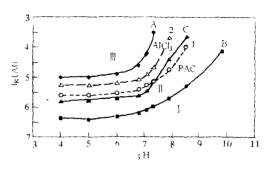


图 8 PAC 和 AlCl₃ 的凝聚-絮凝区域图 Fig. 8 The coagulation diagram of PAC and AlCl₃

6 无机高分子的絮凝机理

传统混凝剂的水处理絮凝机理经过历年大量研究,已趋向于大体一致.一般认为投 药后主要经过水解和吸附过程,絮凝剂生成物发挥电中和及粘结架桥或卷扫作用,其间 何种作用为主则与水质及操作条件有关,一般说来,水解反应要比吸附过程更快些,絮 凝剂如铝盐将以何种化合态吸附在颗粒上,这决定于水质的 pH 值、颗粒物的浓度及水流 扰动状况等条件. 这些作用的历程都是在微秒及数秒内进行的,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.

如果水中颗粒物浓度较高,铝盐水解生成的低聚物将成为与颗粒物作用的主要化合 态,聚集过程将主要是电中和脱稳型的。如果颗粒物较少而水流扰动强度不够,与铝化 合态的碰撞接触将比水解反应缓慢,这时与颗粒物作用的将是铝的沉淀物或凝胶微粒,聚 集过程将主要是粘结架桥以及卷扫沉降型的,这两种类型是传统混凝剂的典型状况,不 同水质和物理化学条件下的实际状况大多是其中间综合类型. 但无论如何传统混凝剂一 般是水解反应先于吸附过程的作用机理,而 Al,3在一般水质条件下在吸附期间只能少量 牛成.

预制的 PAC 及其已生成的 Alia投入水中后, Alia及其聚集体将在一定时间内具有稳 定性而保持其原有形态,并立即吸附在颗粒物表面,以其较高的电荷及较大的分子量发 挥电中和及粘结架桥作用,因此,可以认为高质量的无机高分子絮凝剂在特征上介于传 统絮凝剂与阳离子型有机高分子絮凝剂之间,由于其形态上对水解反应有一定的惰性,其 作用机理更接近于有机高分子. 但是,这种絮凝剂在本性上仍是多核羟基络合物的中间 产物,相对氢氧化物沉淀是羟基不饱和的。它们与颗粒物的吸附实际是表面络合配位作 用,表面羟基将会适当补充其未饱和位.吸附在表面后,也仍会从溶液中吸取羟基,继

续其水解沉淀过程,直到饱和成为氢氧化物沉淀凝胶,与颗粒物一起生成絮团.因此,无机高分子的凝聚-絮凝机理实际是表面络合及表面沉淀过程.

吸附的表面络合理论和计算模式是七十年代以来界面水化学的重要进展,Letterman, Dentel 等用于絮凝过程中[10,11],提出传统絮凝剂的计算模式。他们的作用机理基本概念是:絮凝剂投入水中后,经水解而全部水解生成氢氧化铝沉淀,实际是带电荷的氢氧化铝凝胶吸附在颗粒物表面,发挥凝聚-絮凝作用。无机高分子的作用机理则与此不同。它们是投入水中后主要以 Aln直接吸附在颗粒物表面,在表面上继续水解而转化为沉淀,由此进行电中和及粘结架桥的凝聚-絮凝作用。因此,无机高分子的絮凝计算模式应是建立在表面络合及表面沉淀的基础上[12]。这一作用机理的确证和计算模式的建立将是重要的研究方向。

感谢:本文中应用了曲久辉、王东升的部分实验资料,谨此致谢.

参考文献

- [1] 汤鸿臂, 无机高分子絮凝剂的基础研究. 环境化学, 1990, 9 (3):1-12
- [2] Tang Hongxiao, Luan Zhaokun, The Differences of Behavior and Mechanism between Pre-polymetic Inorganic Flocculants and Traditional Coagulants, in "Chemical Water and Wastewater Treatment, N", Ed. Hahn H H, Springer-Verlag, 1996
- [3] Hem J D. Roberson C E, Form and Stability of Aluminum Hydroxide Complexes in Dilute Solution, U. S. Geol. Survey Water-Supply Paper 1827-A, 1967, p. 55
- [4] Stol R J. van Helden A K. de Bruyn P L. Hydrolysis-Precipitation Studies of Aluminum () Solutions. 2. A Kinetics Study and Model. J. Colloid Interface. Sci. 1976. 57: 115
- [5] Akitt J W. Greenwood N N. Khandelwal B L et al. . Al Nuclear Magnetic Resonance Studies of the Hydrolysis and Polymerisation of the Hexa-aquoaluminum (1) Cation. J. Chem. Soc. Dulton Trans. 1972. 604—610
- [6] Bottero J Y. Axelos M. Tchouhar D et al., Mechanism of Formation of Aluminum Tribydroxide from Keggin Al₁₃ Polymers. J. Colloid Interface Sci., 1987, 117: 47
- [7] Bertsch P M. Parker D R. Aqueous Polynuclear Aluminum Species. In: "The Environmental Chemistry of Aluminum", 2nd ed. Sposito G (Ed.), CRC Press, 1995, pp. 117-168
- [8] Amirtharajah A, O'Melia C R, Coagulation Processes: Destabilization, Mixing, and Flocculation. In: "Water Quality and Treatment", 4th edition, McGraw-Hill, 1990, pp. 269-365
- [9] Gregory J. Turbidity Fluctuations in Flowing Suspensions. J. Colloid Interface Sci. 1985, 105: 357-371
- [10] Letterman R D, Iyer D R, Modeling the Effects of Hydrolyzed Aluminum and Solution Chemistry on Flocculation Kinetics. *Environ. Sci. Technol.*, 1985, 19:673
- [11] Dentel S.K. Application of the precipitation Charge Neutralization Model of Coagulation. Environ. Sci. Technol. , 1988, 22: 825
- [12] Katz L E. Hayes K F. Surface Complexation Modeling, 1. 1. J. Colloid Interface Sct., 1995, 170: 477--491

THE DIFFERENCES OF COAGULATING BEHAVIOR AND MECHANISM BETWEEN PREPRODUCED INORGANIC POLYMERIC AND TRADITIONAL COAGULANTS

Tang Hongxiao Luan Zhaokun

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

ABSTRACT

The outstanding behaviors of inorganic polymer flocculants polyaluminum superior to the traditional aluminum salt coagulants were experimentally examined by the potentiometry, ²⁷ Al NMR, timed ferron complexation spectrophotometry, laser scattering PCS, streaming current detector, zeta potential meter and flocculation detector and jar test.

Al₁₃ species can be made up only when the Al solution is undertaken a base addition with the production of Al (OH)₄ as precursors. Their superior properties in the coagulation-flocculation processes should be attributed also to the character of temporary refractory to hydrolysis. A scheme of transformation pathway for Al species in solution was suggested.

Their mechanism and quantitative model in coagulation-flocculation processes may be proposed to set up the surface complexation-precipitation modeling.

Keywords: polyaluminum, flocculant, coagulation-flocculation.