

铝矾凝聚区域图及其电泳特征的研究

栾兆坤 汤鸿霄

(中国科学院环境化学研究所)

摘 要

本文应用显微电泳测定技术研究了铝矾对高岭悬浊液的凝聚除浊作用及其相应电泳迁移率的变化特征。根据在不同 pH 条件下, 铝矾投加剂量与剩余浊度和电泳迁移率的关系曲线, 以及临界凝聚 pH 值, 绘制出铝矾凝聚区域图。并根据区域图对铝矾凝聚机理进行了较系统的讨论, 同时提供了最佳工作条件选择的依据。

前 言

在水处理混凝过程中, 铝矾(硫酸铝)是最传统采用的无机凝聚剂, 其凝聚作用机理和最佳工作条件一直是水处理领域中重要的研究课题。尽管对此已进行过较为广泛的研究和阐述^[1], 但迄今未能得到完全解决。近年来, 一些研究者正通过铝矾凝聚稳定区域图的建立, 以深入系统地阐述有关凝聚的问题^[2]。

在凝聚絮凝研究中, 应用显微电泳测定技术对凝聚过程中的凝聚微粒进行电泳迁移率(EM)的测定, 可作为判断其凝聚进行程度的基本指标, 同时也是研究和探讨铝矾凝聚机理的重要方法^[4]。本文对铝矾对稀高岭悬浊液的凝聚作用进行了较详细的研究。并结合显微电泳法和铝矾凝聚稳定区域图, 讨论了铝矾凝聚机理和最佳工作条件。

实验材料与方法

试剂级高岭土经水分级处理, 以蒸馏水精确调制成浑浊度30度的稀悬浊液, 同时投加约每升62毫克 NaHCO_3 , 悬浊液碱度为0.8—1.0毫克当量/升, 总离子强度为4—5毫克当量/升, 水温为 $24 \pm 2^\circ\text{C}$ 。为了保证凝聚实验过程中溶液pH保持恒定。本文采用醋酸与铝矾并用法来固定溶液的pH值^[6]。

凝聚实验是在桨板式六联絮凝搅拌机上进行, 每次实验液量为1000毫升。操作程序为: 以0.1N硝酸或氢氧化钠溶液调整悬浊液到预定pH后, 同时投加一定量的醋酸和铝矾, 快速搅拌(120转/分)2分钟, 再慢速搅拌(40转/分)8分钟, 静沉15分钟后于距上澄液面下约3厘米处吸取部分澄清液测定剩余浊度及最终pH。

浑浊度测定采用NDH-20D型光散射浊度计,并采用“标准肼”浊度单位作为标准浊度^[6]。凝聚微粒电泳迁移率(EM)是在凝聚实验慢速搅拌停止后立即取样。在协和式老字精密 ξ 电位仪上进行观测,连续观测沿正负极方向各10个凝聚微粒迁移100微米所需时间,取平均值(t)按下式计算出电泳迁移率。

$$EM = \frac{1}{Et} \quad (\text{微米/秒/伏特/厘米}) \quad (1)$$

$$E = \frac{V}{S \cdot C} \quad (\text{伏特/厘米}) \quad (2)$$

式中 V 为外加电极电压, S 为池截面积, C 为池常数,由标准液测定得到。若以 ξ 电位表示,则换算关系式为:

$$\xi = 14.1 EM \quad (\text{毫伏}) \quad (3)$$

实验结果与讨论

1. 高岭稀悬浊液电泳特征及稳定性

图1是未投加凝聚剂时,高岭稀悬浊液电泳迁移率(EM)随pH的变化曲线。

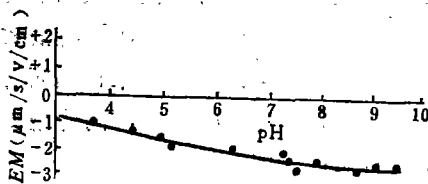


图1 高岭稀悬浊液的EM随pH的变化曲线

在所测 pH 范围 (pH3.65—10.2) 内,微粒 EM 值均呈负值,未出现等电点。在中性 pH 范围,微粒 EM 值大致为 -1.6—-2.0, pH 降低 EM 值趋于升高,反之则 EM 值下降。如在 pH 4 和 9.5 时,微粒 EM 值则分别为 -1.2 和 -2.7 (微米/秒/伏特/厘米)。

高岭微粒 EM 随 pH 的变化趋势,说明微粒表面电荷强烈依赖于溶液 pH 值的变化,并在溶液电位决定离子 H^+ 和 OH^- 作用下,表面电荷具有相应的变化。但在等电点 pH 以前,高岭微粒一般均为负电性。而且,在酸性 pH 范围内悬浊液浊度具有较显著的降低,在 pH 约为 4 时,原始浊度可降低 30—40 度。这主要是由于高岭微粒边缘产生的可变正电荷吸引到相邻微粒板面的负电荷而产生“边对面”的缓慢自凝聚作用所致。

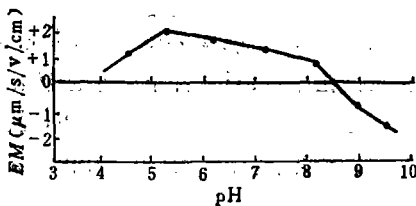


图2 铝矾水解沉淀物 EM 值与 pH 的关系

2. 铝矾水解沉淀物的电泳特征

图2是在高度过饱和溶液中 (200毫克铝矾/升) 铝矾水解沉淀物的 EM 值随 pH 变化的关系曲线。铝矾水解沉淀物的表面将会吸附一定数量的溶解态铝矾水解产物,因此其变化趋势可大致说明铝矾溶解态产物的电荷变化状况。测定表明,铝矾水解沉淀物具有松散的絮状结构,在 pH 4—8.5 范围内,沉淀物的 EM 值均呈正值,并在 pH 5 附近达到最高值。大致为 +2.0 (微米/秒/伏特/厘米)。pH 再升高, EM 值开始趋于下降,在 pH 8.5 左右沉淀物 EM 值达到零电位状态。此后 pH 升高,

EM值开始变为负。此结果仍可定性说明铝矾水解生成物随pH变化的形态转化规律。

根据铝的水解反应特征⁷¹，在pH<4时，溶液中的主要水解生成物为单核络离子。在pH>4时，铝水解物强烈趋于聚合生成各种正电性多核络离子。电泳测定结果表明，在pH5附近，铝水解生成高电荷多核络离子，如 $Al_3(OH)_4^{++}$ 、 $Al_{13}(OH)_4^{++}$ 、 $Al_{13}(OH)_7^{++}$ 等，但水解沉淀物的EM值同时表明，在pH4—7范围内，这些高电荷多核络离子是优势水解形态。Matijevic认为此时水解优势形态是 $Al_3(OH)_4^{++}$ ，在高pH时可生成 $Al_3(OH)_7^{++}$ 或 $Al(OH)_3^{+}$ 等低电荷多核络离子⁸¹。在pH7以上，水解形态逐渐转变成低电荷的氢氧化铝凝胶物占优势。在pH8.5以上，EM值由正变负，此时水解生成阴离子的 $Al(OH)_4^-$ 。此外，在达到氢氧化铝沉淀等电点以前，随铝矾加入的 SO_4^{2-} 可替换生成物中的羟离子而生成一定量的硫酸羟基络离子， $[Al_3(OH)_{10}(SO_4)_5]^{4+}$ 或 $[Al_3(OH)_{20}](SO_4)_3$ 等水解物，促使沉淀生成，并导致等电点向低pH方向移动。

上述铝矾水解生成物的形态转化规律，可作为以下探讨铝矾凝聚机理的基础。

3. 铝矾凝聚除浊作用及电泳特征

(1) pH与除浊效果和电泳迁移率的关系

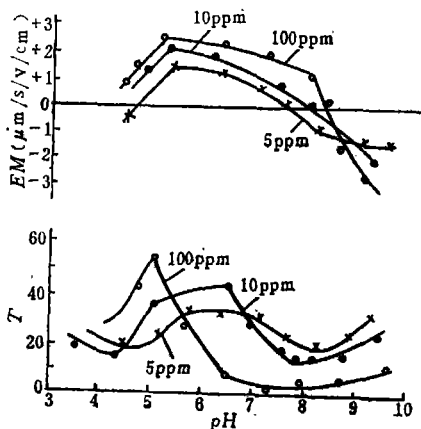


图3 不同pH对铝矾凝聚脱稳曲线

图3列举了在不同pH条件下，铝矾凝聚脱稳高岭稀悬浊液的部分实验结果。由图可见，剩余浊度曲线都相应存在两处较明显降低和一处突变升高区段，一是高pH区澄清效果可达最佳，二是低pH区澄清效果也相应有一略佳区段存在。但在中pH区间，高岭微粒则明显趋于再稳定，澄清效果较差。

电泳曲线同时表明，凝聚微粒的EM值也相应有两个变化区间和等电点。在低pH4.5时，相应于低pH澄清区段，凝聚微粒EM值由负变正，出现等电点 R_1 。在pH7.5—8.5时，相应于高pH最佳除浊区段，凝聚微粒EM值则由正变负。出现等电点 R_2 。低pH时三种剂量的铝矾凝聚微粒的等电点 R_1 十分相近，而高pH时出现的等电点 R_2 有所差异，一般随铝矾投加剂量增加， R_2 向高pH方向移动，正电泳区间和最佳除浊pH区间也相应展宽。

上述结果表明，铝矾在不同pH条件下的澄清作用相应有两个凝聚絮凝区，即低pH凝聚区和高pH絮凝区⁹¹，这主要取决于铝矾水解生成物在不同pH条件下的形态转化规律，低pH(4—5)时，主要是铝矾水解生成的高价正电多核络离子如 $Al_3(OH)_4^{++}$ 、 $Al_{13}(OH)_4^{++}$ 等对高岭微粒表面的专属吸附脱稳作用，此区较窄，pH增加，在pH5附近生成的表面电荷总量达到最大。此时过量的正电荷导致高岭微粒再稳定，剩余浊度升高。高pH(6.5—8.5)时，主要是铝矾水解生成的多核络离子或氢氧化铝凝胶物在脱稳微粒向产生粘结架桥絮凝和卷扫沉淀作用所致。此时出现的最佳凝聚pH区取决于铝矾投加剂量，即所生成氢氧化铝凝胶物的数量，剂量增大此区出现较早。

(2) 凝聚剂量与除浊效果和电泳迁移率的关系

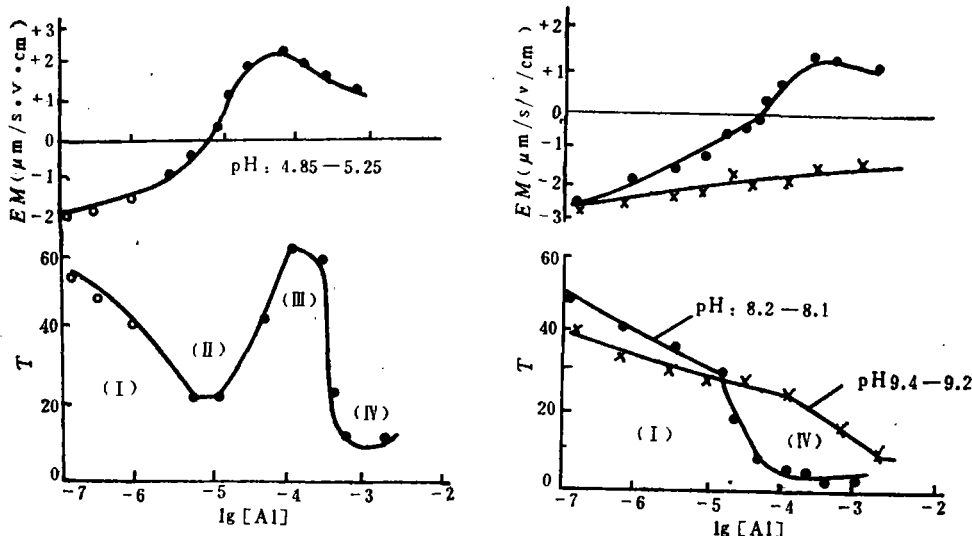


图 4—5 特定pH时铝矾典型凝聚脱稳曲线

图4、5是在特定 pH 条件下，两组典型的铝矾凝聚脱稳曲线（图中铝矾剂量以克分子浓度对数值 $\lg[Al]$ 计算）。图4的典型凝聚曲线代表了低pH(<6.5)时铝矾凝聚脱稳的状况，曲线可分为四个区段；(I)无凝聚区，此时凝聚微粒EM大于 -1 ，剩余浊度(I)无明显降低。(II)凝聚脱稳区，凝聚微粒EM渐趋于零， T 值明显降低，在 $EM \leq -1$ 时 T 值就已迅速下降，此即临界凝聚EM。(III)再稳定区，凝聚微粒EM开始由负变正， T 值也迅速升高并在最大EM时达到最高值。(IV)絮凝区，此时凝聚微粒EM由最大值开始略有降低，但仍保持一定的正值。

上述结果表明，低pH时铝矾水解生成高价多核络离子的专属吸附脱稳作用，使之在较低剂量浓度时即可降低或中和胶体微粒表面电荷而产生凝聚脱稳作用，过量剂会改变胶体微粒表面电荷而导致再稳定作用发生。高剂量时，水解生成大量的氢氧化铝凝胶物在脱稳微粒间粘结架桥絮凝和卷扫沉降作用，导致发生快速絮凝作用。

图5是在高pH(7.0—9.5)时两组典型絮凝关系曲线，曲线只有两个区段，无凝聚区(I)和絮凝区(IV)。在高pH时，在溶液pH低于铝矾水解沉淀等电点 pH_i 时（如图中 $pH 8.2$ ），只需凝聚微粒EM达到临界凝聚EM值，即可发生快速絮凝澄清作用，而且在最佳絮凝剂量区间的EM具有一定的正电值。但在溶液pH超过水解沉淀等电点 pH_i 时（如图中 $pH 9.2$ ），由于铝酸阴离子的生成，凝聚微粒EM值均呈负值，凝聚效果较差。

结果表明，促使高岭微粒发生快速絮凝沉降的最佳pH条件，应略低于水解沉淀物等电点 pH_i 的范围内，最佳除浊pH约为7.5—8.5之间。在此pH范围内，铝矾澄清作用主要仍是水解生成的氢氧化铝凝胶物在微粒间的粘结架桥絮凝和卷扫沉降作用。但为保证微粒间能够产生有效的粘结架桥作用，正电多核络离子一定程度的吸附脱稳仍是必要的^[9]。图1表明此时高岭微粒EM已降至 -2.5 以下，也说明这种吸附脱稳的必要性。根据上述关系曲线可确定不同pH条件下，铝矾的临界凝聚浓度(C.C.C)和临界再稳定浓度(C.S.C)。本文所得低pH时CCC大致为 10^{-6} — $10^{-5}M$ ，高pH时大致在 10^{-5} — $10^{-4}M$ 。CSC在 $pH < 6.5$ 时才产生，大致为 10^{-5} — 10^{-4} ，具体随pH值而变。

铝矾凝聚稳定区域图

综合上述在不同 pH 和凝聚剂量条件下, 铝矾对高岭微粒凝聚脱稳作用, 绘制出的铝矾凝聚稳定区域图如图 6 所示。图中边界剂量与 pH 的关系式确定为:

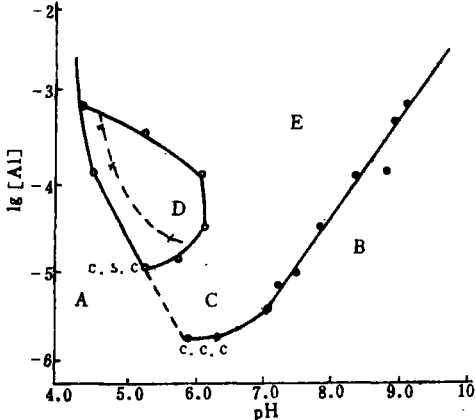


图 6 铝矾凝聚稳定区域图

$$\log C = A + bpH \quad (4)$$

以最小二乘法在 EL-5100 计算器上分析统计多组实验数据, 确定出图中各边界的直线斜率 A 和截距 b 。图中共标绘出五个区域, 左侧 A 区为缓慢凝聚区, 右侧 B 区为无凝聚区, 两直线之间下部的 C 区为吸附脱稳区, D 区为再稳定区, 右上方区为粘结卷扫区。图中实验确定铝矾最低凝聚浓度为 $1.5 \times 10^{-6} M$, pH 为 5.7。

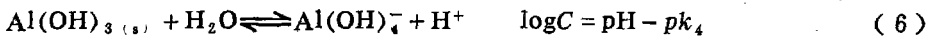
此值比 McCook 用铝矾凝聚脱稳 50 毫克/升的高岭稀悬浊液所得值略高些^[2], 这是由于最低

临界凝聚浓度取决于悬浊液微粒的表面积, 即取决于悬浊液的浓度。

A 区边界有三段, 分别与 C、D、E 区相接, 左上方边界的 A、D、E 交点大致在 pH 4.5, 计算斜率为 3.52, 低边界 A、D、C 交点大致在 pH 5.2。A 区低边界条件可按下列平衡方程确定: $AlOH^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3(s) + 2H^+$ $\log C = -2pH + pk'$ (5)

此式理论边界斜率为 -2, 本文实验计算斜率为 -1.78, 说明此时铝矾水解主要形态是单核络离子。此区相当于图 4 的稳定区 (I), 其缓慢凝聚作用可认为是酸性 pH 时, 高岭微粒边缘吸附 H^+ 离子而产生“边对面”自凝聚作用及单核络离子, 如 Al^{3+} 、 $Al(OH)^{2+}$ 等的吸附压缩微粒扩散层, 降低部分表面电荷而产生缓慢凝聚作用, 但在这些情况下, 凝聚除浊效果不佳。

右侧粘结卷扫区 (E) 与无凝聚区 (B) 的边界可按下列平衡方程确定:



此式理论边界斜率为 +1, 截距为 $-pk_4$, 文献报导的 pk_4 为 12.74^[7], 本文实验计算斜率和截距分别为 1.02 和 12.84。这与现有文献实验计算值基本一致^[10]。无凝聚区 (B) 相当于图 5 的稳定区 (I), 即在 pH 7.0—8.5 时, 低剂量不足以产生快速絮凝作用。在 pH > 8.5 时, 由于铝矾水解生成铝酸阴离子而降低澄清效果。

吸附脱稳区 (C) 相当于图 4 凝聚脱稳区 (II), 和图 5 产生快速絮凝时的 C.C.C 值附近, 电泳测定结果表明, 此区主要发生在凝聚微粒 EM 由负变正的范围, 其 EM 值为 ± 1 。发生此区凝聚机理是高价正电多核络离子的吸附脱稳作用。此时剂量就可促使微粒表面电荷达到等电状态而产生有效的除浊效果, 过剂量导致电荷变号而发生再稳定作用。

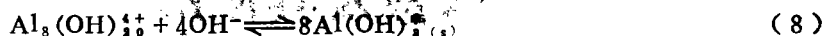
再稳定区 (D) 的低边界与悬浊液表面积和浓度, 以及铝矾剂量有关, Stumm 等认为低边界与悬浊液浓度和剂量浓度间存在化学计量有关^[11], D 区上限部份相当于图 4 的粘结卷扫区 (IV), 其机理可认为在高剂量时, 铝矾水解生成硫酸羟基络离子的吸附凝聚和生成 $Al(OH)_3$ 凝聚沉淀的粘结卷扫作用所致。D 区平衡方程式为:



$$\log C = -4\text{pH} + (\text{pk} - \log 8) \quad (7)$$

根据此方程,左边界斜率为-4,本文实验计算值为-3.94,说明此时水解生成的高价正电多核络离子占优势。再稳定作用只发生在pH4.8—6.5之间。铝矾剂量浓度为 10^{-5} — 10^{-6}M ,超过此pH或剂量范围,再稳定消失。

E区为最佳絮凝区,相当于图5絮凝区(Ⅱ)此时主要由下述水解方程式决定:



$\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 表示生成具有正电荷的氢氧化铝凝胶沉淀^[12],电泳结果表明,在pH6.5—8.0之间,凝絮微粒仍具有一定正电性,因此可预料在pH6.5—8.0之间铝矾水解生成物可能是氢氧化铝凝胶与正电多核络离子的混合产物。所以,此时除浊机理是正电多核络离子优先吸附脱稳胶体微粒,同时氢氧化铝凝胶在部份脱稳微粒间粘结架桥和卷扫沉降。低pH和低剂量时,水解多核络离子的吸附脱稳作用占优势,高pH和高剂量时,氢氧化铝凝胶的粘结架桥絮凝及卷扫沉降机理占优势。

结 论

本文结合电泳测定技术,对水处理中铝矾凝聚脱稳作用,最佳工作条件和测量的选择进行了较详细研究。电泳实验表明,在不同pH和剂量条件下,铝矾凝聚脱稳作用取决于水解形态的变化。相应有两个不同凝聚絮凝区,即低pH低剂量时的吸附脱稳区和高pH高剂量时的粘结架桥和卷扫沉降作用,并证实在凝聚絮凝过程中,水解多核络离子一定程度的吸附脱稳始终是必要的。凝聚实验确定最低临界凝聚浓度为 $1.5 \times 10^{-6}\text{M}$,临界凝聚EM为 ≤ 1 ,最佳凝聚pH为7.0—8.5,最佳剂量为10—30ppm。铝矾稳定区域图系统地解释了铝矾在不同pH-剂量浓度区域的凝聚絮凝作用及最佳工作条件的选择。其边界条件可根据铝水解平衡方程式加以确定。

参 考 文 献

- [1] 汤鸿霄,建筑科学研究专题情报资料,第7305号(1973)。
- [2] McCook, M. J., West, J. R., *Water Res*, 12, 793—799(1978)。
- [3] Amilthavajah, A., Mills, K. M., *J. Am. Water. Wks. Ass.*, 74, 210—218(1982)。
- [4] Jetterman, S. G. et al., *J. Am. Water. Wks. Ass.*, 74, 44—51(1982)。
- [5] Packham, R. F., *J. Appl. Chem.*, 12, 556—564(1962)。
- [6] 汤鸿霄,试论重金属水环境容量,中国环境科学,5,(1984)。
- [7] Hemand Roberson, Geological Surrey Water Supply Paper, 1927—A。
- [8] Matijevic, E., Stryker, L., *J. Colloid. Sci.*, 22, 68—74(1966)。
- [9] 汤鸿霄,土木工程学报,11,45—52(1966)。
- [10] Rubin, A. J., Kwai, J. W., *Chemistry of Water Supply Treatment and Distribution*, 159—179, 1974。
- [11] Stumm, W., O'Melia, C. R., *J. Am. Water. Wks. Ass.*, 60, 514—522(1966)。
- [12] Hayden, P. L., et al., *Aqueous Environmental Chemistry of Metals*, Rubin, A. J., Ed., p318, 1974。

1984年4月28日收到,