

“水质学技术前沿”专辑

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2020.0526

刘丽冰,王希,杨承刚,等.2020.铝系混凝剂优势形态分析及其混凝特性[J].环境科学学报,40(12):4249-4262

Liu L B, Wang X, Yang C G, et al. 2020. The analysis of dominant species in aluminous coagulants and their coagulation properties [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 40(12): 4249-4262

铝系混凝剂优势形态分析及其混凝特性

刘丽冰^{1,2}, 王希^{1,2}, 杨承刚³, 安广宇^{1,*}, 王东升^{1,2}

1. 中国科学院生态环境研究中心, 中国科学院饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085

2. 中国科学院大学, 北京 100049

3. 生态环境部核与辐射安全中心, 北京 102400

摘要: 聚合氯化铝(PACl)是常用的水处理混凝剂, 在应用过程中通常表现出比传统铝盐更为优异的效果。研究表明, 这种优异性能主要得益于其特殊的组成, 特别是高分子聚合物 Al_{13} 和 Al_{30} 独特的物化特性。 Al_{13} 和 Al_{30} 是铝离子水解过程中的中间产物, 在地球科学和环境化学等领域有着重要的研究价值。于水处理而言, 二者的结构和分子特性是研究者关注的重点, 大量研究基于此展开, 很多重要的发现为实际应用奠定了基础。基于对 PACl 及其组成性质的研究, 本文对 PACl 的混凝特性及其优势形态分子的分析进行了综合阐述。

关键词: 水解; 优势形态; Al_{13} ; Al_{30} ; 混凝; 反应机理

文章编号: 0253-2468(2020)12-4249-14

中图分类号: X703

文献标识码: A

The analysis of dominant species in aluminous coagulants and their coagulation properties

LIU Libing^{1,2}, WANG Xi^{1,2}, YANG Chenggang³, AN Guangyu^{1,*}, WANG Dongsheng^{1,2}

1. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085

2. University of Chinese Academy Sciences, Beijing 100049

3. Nuclear and Radiation Safety Centre MEE, Beijing 102400

Abstract: Polyaluminum chloride (PACl) is a common water treatment coagulant, which usually exhibits better effects than traditional aluminum salts in the practical application process. Lots of investigations have shown that the excellent performance is mainly due to the special composition, especially the unique physical and chemical properties of polymer Al_{13} and Al_{30} . Al_{13} and Al_{30} are intermediate products during the hydrolysis process of aluminum ions, which possess important research value in the fields of earth science and environmental chemistry. With regard to water treatment, the structure and molecular characteristics of the two polymers are the studied focus to the researchers. A large number of investigations have been carried out and many important results have been discovered and provided important instructions for practical applications. Based on the studies of PACl and its properties, the coagulation characteristics of PACl and the analysis of its dominant species were comprehensively reviewed in this article.

Keywords: hydrolysis; dominant species; Al_{13} ; Al_{30} ; coagulation; reaction mechanism

1 引言(Introduction)

铝(Al)是自然界中一种广泛存在的元素, 主要分布于地壳结构中, 以硅酸盐矿石、铝土矿和冰晶石等形式存在。在人类利用和开发自然的过程中, 铝的金属单质及其化合物的物化特性被逐渐认识, 并被应用到生活中的各个领域。其中, 铝的水解涉及到地球科学、环境科学与生态毒理学等各个领域, 是

重要的科学研究分支, 目前很多复杂的微观过程尚未完全阐明。而铝盐作为历史最为悠久的水处理药剂, 其混凝过程控制及工艺优化与铝的水解过程息息相关, 在反应过程中明确铝形态的迁移与转化过程、与无机颗粒物/有机物的分子反应过程及其微界面过程, 是优化混凝工艺和水厂提质升级的理论基础。

聚合氯化铝(Polyaluminum Chloride, PACl)是

收稿日期: 2020-10-30 修回日期: 2020-11-26 录用日期: 2020-11-26

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(No.52030003); 国家科技重大专项(No.2017ZX07108-002, 2017ZX07501-002)

作者简介: 刘丽冰(1992—), 女, E-mail: lbliu_st@rcees.ac.cn; * 责任作者, E-mail: gyan@rcees.ac.cn

目前水处理中应用最为广泛的混凝剂,它与传统铝盐(氯化铝、硫酸铝、明矾等)的区别在于,PACl是经过化学强制水解过程的预制产物,成分中增加了聚合铝分子.在水处理的过程中,相比于传统铝盐,PACl首先减少了自发水解过程,同时存量的纳米级聚合铝分子可以发挥更为优势的作用,所以表现出更为优异的效果.优势形态的开发利用可以作为强化混凝内涵的延伸,面对污染更为复杂的水体,研究认识各种形态的适配原则与计量关系,对于控制工艺过程和出水水质有着重要的意义.铝的聚合形态是铝水解反应的产物,目前明确的稳定聚合形态有 Al_{13} 和 Al_{30} .基于二者的研究,并结合其他研究者的成果,本文将对其进行综合阐述.

2 铝系混凝剂及其混凝特性(Aluminous coagulants and coagulation properties)

铝系混凝剂是常用的水处理药剂,可分为传统混凝剂(铝盐及其复盐)和无机高分子混凝剂.传统混凝剂,如硫酸铝(Aluminum Sulfate,AS)和氯化铝(Aluminum Chloride,AC)等,具有价廉和原料易得等优点,在水处理中得到了广泛的应用.作为世界上使用最早的混凝剂,自1884年以来,硫酸铝在水处理行业中一直占据着重要地位(高宝玉等,1998),其特点是对于微污染原水的处理可满足常规处理水质的要求.但在最佳混凝条件下,氯化铝和硫酸铝等铝盐存在絮凝生长速度慢、矾花小而轻、用量大、余铝高和对低温低浊水处理效果差等缺点(李为兵等,2006).水质污染复杂化是水处理面临的重要难题,开发新型高效的混凝剂一直是生产生活的重要需求.

鉴于传统铝盐混凝剂存在的缺点,研究人员开发了第二代铝系混凝剂—无机高分子混凝剂.自20世纪60年代开始,无机高分子混凝剂从问世至今,一直是水处理行业的主流混凝剂,具有絮凝效果好、经济实用、操作简单等优点.聚合铝盐混凝剂是人工强制水解反应后得到的产物,产品中铝形态的组成与分布决定了其混凝性能(李润生等,2010).通过对混凝机制的研究,可以明确某些特殊铝形态可以有效提升混凝作用,使聚合铝盐在投加后可以快速高效发挥作用,展现出比传统铝盐更优异的效果.常用的聚合铝盐混凝剂有聚合氯化铝(Polyaluminum Chloride,PACl)(Yan *et al.*,2009)和聚合硫酸铝(Polyaluminum Sulfate,PAS)(秦建昌等,2004;王凤英等,2010).PACl是当前生产最为

成熟、应用最广泛的高分子混凝剂,具有投量小、矾花生长速度快、对pH值适用范围广、除浊脱色性能好等优点(Wang *et al.*,2002; Yan *et al.*,2008).因此,工业生产中,聚合铝含量是影响混凝效率的重要因素之一,但目前工业PACl普遍存在聚合铝含量较低的情况.根据实验室制备条件,工业界通过以下几种措施提高聚合铝含量:①提高反应温度.升高温度可以提高溶液中分子的运动速率和有效碰撞效率,使溶液流动性更好,分散更充分,从而有利于提高聚合率与聚合铝含量(左选凤等,2019).②控制碱化度.碱化度是控制聚合铝含量的最基本要素,在工业生产中,若盐酸用量过多,会抑制羟基铝聚合的架桥络合反应,不利于提高最终产物中聚合铝的含量(晏永祥等,2007).③控制铝浓度.当工业PAC中氧化铝质量分数过高时,稳定性会变差,容易生成难以溶解的氢氧化铝沉淀(王艳,2011).

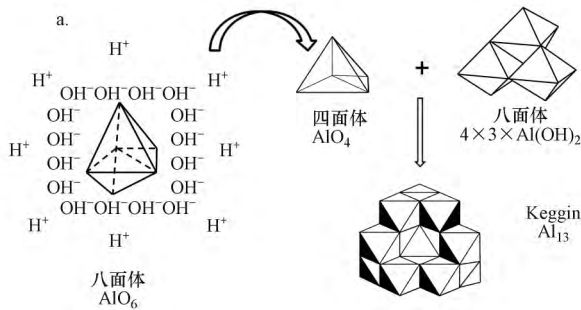
PACl是铝离子水解-聚合-沉淀动力学控制下的强化水解产物,组成中存在多种可以互相转化的形态.结构已经明确的有单体铝(Al^{3+} 、 $Al(OH)^{2+}$ 和 $Al(OH)_2^+$)、二聚体 $Al_2(OH)_2^{4+}$ 、三聚体 $Al_3(OH)_3(H_2O)_9^{6+}$ 、四聚体 $Al_4(OH)_4(H_2O)_{12}^{8+}$,以及 $M-Al_{13}$ 、 Al_{13} 和 Al_{30} (Tang *et al.*,2015).混凝效果与铝形态的性质与分布密切相关,首先要求其具有相对较好的稳定性,其次要求具有较高的电荷密度,以有利于中和颗粒物的表面电荷.大量研究表明, Al_{13} 是PACl中最佳的混凝形态(Parthasarathy *et al.*,1985; Tang *et al.*,1995; Kimberly *et al.*,1995).提升产品中 Al_{13} 含量有利于提高最终的混凝效果,尤其有利于颗粒物的去除.2000年,Rowell等(2000)通过 ^{27}Al -NMR表征发现了聚合度更高的 Al_{30} ,Allouche等(2000)在同年解析出了 Al_{30} 的分子结构.由于具有纳米级别的尺寸、独特的构型与高电荷密度, Al_{30} 也成为了铝水解化学和混凝学的研究热点(本研究中将 Al_{13} 含量较高的聚合铝记为 $PACl_{13}$, Al_{30} 含量较高的聚合铝记为 $PACl_{30}$).相比于传统铝盐,PACl更倾向于保持其化学特性,减少水解时间,更易于吸附在颗粒物表面发生水解和沉淀反应.对 Al_{13} 和 Al_{30} 进行深入的研究,可以为开发新型高效的复合混凝剂提供理论支持,下文将对二者进行较为全面的概述.

3 优势形态 Al_{13} (Dominant species Al_{13})

3.1 Al_{13} 的生成与结构

Al_{13} 具有经典的Keggin构型,其结构包括中心

四配位 Al_4 和周围 12 个六配位 Al_6 , 如图 1a 所示。基于 Al_{13} 的独特结构, 有理论认为 Al_{13} 是由一些低聚物结构单元组装而成的 (Parker *et al.*, 1992; Bi, 2004)。周围的六配位 Al 是羟基聚合铝核链六元环模型中的结构单元, 通过羟基络合作用可形成 Al_2 和 Al_3 等低聚态结构 (Stol *et al.*, 1976; Ho, 1988), 而中心四配位 AlO_4 在 $pH=3\sim 6$ 的酸性溶液中产生, 主流理论认为是由于滴碱界面的 pH 不平衡造成



的, 即局部强碱理论。此理论认为局部强碱条件是生成 AlO_4 的必备条件, AlO_4 再与周围的 4 个三聚体 Al_3 结合而生成 Al_{13} , 其过程如图 1a 所示。在铝浓度较高、缓慢滴碱和快速搅拌等条件下, 局部不平衡 pH 环境下导致生成的 $Al(OH)_4^-$ (Parker *et al.*, 1992) 与其他低聚体 Al 结合, 避免了质子对 AlO_4 结构的进攻, 因此 Al_{13} 在一种亚稳态化合物。

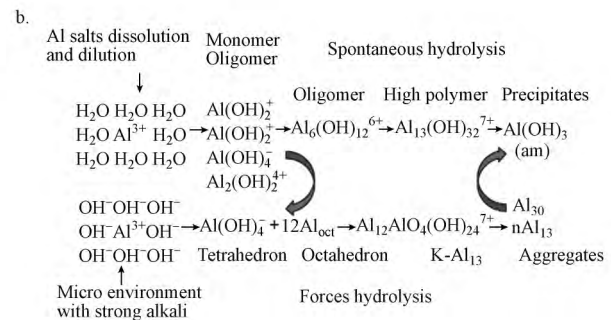


图 1 $K-Al_{13}$ 生成的局部强碱理论 (a) 和铝形态转化的双水解模型 (b)

Fig.1 The local alkali area theory for $K-Al_{13}$ formation (a) and the dual hydrolysis model of Al species (b)

另一种理论则认为 Al_{13} 是铝自发水解的热力学产物。途径一: 在滴定过程中, 溶液里首先生成平面结构的 Core-link Al_{13} ($C-Al_{13}$) 在陈化过程中再自发转化为热力学更稳定的 Al_{13} (Bi, 2004); 途径二: 溶液中首先生成活性三聚体 Al_3 , 作为一种亲核试剂, Al_3 再与铝单体发生聚合, 然后通过内部结构重排脱水, 使中心铝原子的配位数由 6 降至 4, 最终生成 Al_{13} 结构 (Henry *et al.*, 1992)。

在以上理论的基础上, 汤鸿霄等 (1997) 进一步提出了双水解模型图 (图 1b), 认为两种模式共存并互相促进。首先自发水解过程产生的低聚体为 Al_{13} 的生成提供组装的材料, 而强制水解过程则生成 $Al(OH)_4^-$ 提供 Al_{13} 的内核, 后者的发生导致溶液中的热力学不平衡进一步促进自发水解的进行。

3.2 Al_{13} 的表征

3.2.1 ^{27}Al -NMR 核磁共振波谱法 (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, NMR) 用于研究原子核对射频辐射的吸收, 是对各种有机和无机物的成分、结构进行定性分析的重要工具 (周家宏等, 2005)。其中, ^{27}Al -NMR 技术是研究铝形态结构与转化规律的重要手段。

^{27}Al -NMR 的技术原理: 根据 $Al(O)_4$ 和 $Al(O)_6$ 结构与对成性高低的不同所展现出的特征化学位移与半峰宽进行定性和定量分析。测试可针对液体

和固体进行。液体 NMR 具有浓度要求 (图 2 为典型的液体核磁谱图), 而固体 NMR 由于自旋边带的原因, 通常只用于定性和半定量分析 (王东升等, 2000; Nofz *et al.*, 2006; Feng *et al.*, 2007; Lin *et al.*, 2008; 刘璟, 2009; Zhang *et al.*, 2012; Shirasaki *et al.*, 2014)。研究表明 $\rho\sim 0.4$ ppm 处的共振峰代表组分为 $Al(H_2O)_6^{3+}$, $3\sim 5$ ppm 处共振峰代表组分为二聚体 $Al_2(OH)_2(H_2O)_8^{4+}$ 或三聚体

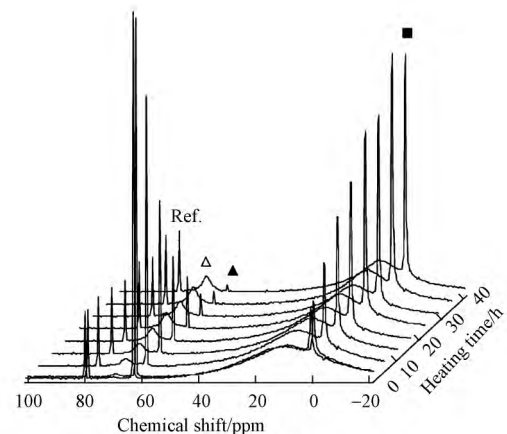


图 2 Al_{13} 溶液在 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 下陈化 42 h 的 ^{27}Al -NMR 谱图 (Shafraan *et al.*, 2005)

Fig.2 ^{27}Al solution NMR spectra of the Al_{13} solutions aged for 42 h at $85\text{ }^\circ\text{C}$ and the dynamic diagram of Al speciation

$Al_3(OH)_4(H_2O)_9^{5+}$ 等低聚铝形态(提高电场强度或者测试温度, $Al(O)_6$ 八面体的共振峰会出现在 10 ppm 处), 33~35 ppm 处的共振峰通常为五配位铝形态(固体核磁), 62.5~63.5 ppm 处的共振峰代表组分为 Al_{13} (由中心 AlO_4 产生), 70 ppm 处共振峰代表 Al_{30} 组分 (Akitt *et al.*, 1978; Akitt *et al.*, 1981; Bertsch *et al.*, 1986; Akitt, 1989; Wood *et al.*, 1990).

3.2.2 Ferron 逐时络合比色法 Ferron 逐时络合比色法是一种基于化学平衡与反应动力学的快速分析铝形态的方法. 其原理是: 不同铝形态分解为单体铝的反应速率与平衡常数不同, 导致与 Ferron 试剂反应生成 Al-Ferron 配合物的时间不同, 从而实现不同铝形态的粗略分级. 最简单的方式是根据反应时间的不同将铝形态分为低聚态铝 (Al_a)、中聚态铝 (Al_b) 和高聚态铝 (Al_c) 3 种 (Smith, 1971). 研究表明, Al-Ferron 逐时络合比色法测得的 Al_b 含量与 ^{27}Al -NMR 测得的 Al_{13} 含量具有很好的对应关系, 在非严格的意义下, 可以用 Al_b 表示 Al_{13} 的含量. 而通过改进的动力学拆分程序拟合扫描吸光度数据, 可以将 Al_b 进一步划分为快速反应形态 Al_{b1} 和慢速反应形态 Al_{b2} , Al_{b2} 可以更为准确地表示 Al_{13} 的含量 (Parker *et al.*, 1992; 石宝友等, 2000; Gao *et al.*, 2002; Feng *et al.*, 2007; 喻德忠等, 2014). Ferron 逐时络合比色法可以测试 ^{27}Al -NMR 无法表征的铝形态, 在实际分析中经常将二者联用, 为研究体系中铝形态的分布与迁移转化规律提供更加全面、合理的分析 (Feng *et al.*, 2007; 冯成洪等, 2007; Wang *et al.*, 2011).

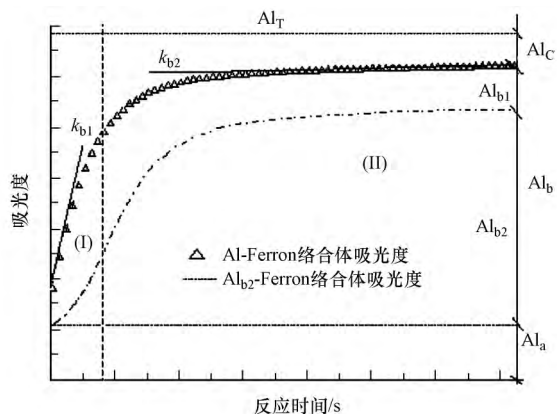


图3 羟基聚合铝溶液与 Ferron 络合反应动力学示意图 (冯成洪等, 2007)

Fig.3 Kinetic diagram of complex reaction between hydroxyl polymerized aluminum solution and Ferron

3.2.3 ESI-MS 表征 电喷雾质谱 (ESI-MS) 一种基于软离子化技术的表征方法, 具有高分辨率和高灵敏度的优点. 近年来, ESI-MS 在无机物表征方面越来越受到重视. 通过建立标准谱图的方法可以实现无机物的快速定性和半定量分析 (Sarpola *et al.*, 2007a; Feng *et al.*, 2012).

2004 年 Sarpola 等首先使用电喷雾飞行时间质谱 (ESI-TOF-MS) (Sarpola *et al.*, 2004a) 和电喷雾三重四级杆质谱 (ESI-Q-MS/MS) (Sarpola *et al.*, 2004b) 对 $AlCl_3$ 中形态的变化进行了分析. 随着研究的深入, 各种铝质谱分析方法被建立起来 (Urabe *et al.*, 2007; Lin *et al.*, 2010). 研究发现, 溶液中铝的形态可以从谱峰的质荷比 (m/z) 及峰簇变化中推断出来, 由此可以建立各种铝形态的标准分析方法 (Sarpola *et al.*, 2004a; Sarpola *et al.*, 2007b; Urabe *et al.*, 2009).

研究表明, 溶液中的 Al 形态可以用通式 $(Al_xO_y(OH)_z(H_2O)_m)^{(2y+z-3x)+}$ 来表示 (Feng *et al.*, 2012). 各种形态的分布情况可以通过谱图中的峰值强度来半定量分析 (Zhao *et al.*, 2008). 由于电喷雾过程中存在库伦爆炸效应, 携带较高电荷的 Al 形态会因失去质子而生成较低电荷的形态 (携带电荷不会超过 +3). 同时, 同种 Al 形态由于失去不同数量的水分子而形成形状呈高斯分布的峰簇 (Zhe *et al.*, 2012; 2013), 如图 4 所示. 在高斯峰簇中, 相邻峰的 $\Delta m/z$ 值分别为 18、9 和 6 时, 所对应铝形态所带的电荷分别为 +1、+2、+3 (Sarpola *et al.*, 2004a; 2004b). Feng 等 (2015) 分析了电喷雾过程中铝形态演变的过程, 通过脱质子反应 $Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+} - me^- \rightarrow Al_{13}O_4(OH)_{(24+m)}(H_2O)_{12}^{(7-m)+}$ 以及脱水反应 $Al_{13}O_4(OH)_{(24+m)}(H_2O)_{12}^{(7-m)+} - nH_2O \rightarrow Al_{13}O_4(OH)_{(24+m)}(H_2O)_{(12-n)}^{(7-m)+}$ 得到了 Al_{13} 的指纹峰, 具体如表 1 所示.

3.3 Al_{13} 的物化特性

3.3.1 在自然界中的生成及其毒性 铝在水溶液中可以以多种形态存在, 与体系的 pH 值和温度等条件相关. 对于自然界中是否存在 Al_{13} 尚有争议. Furrer 等 (1992) 通过实验及模拟计算证明了自然界中可能广泛存在 Al_{13} , 但 Gerard 等 (2001) 认为这些计算过于粗糙, 忽略了自然条件的不稳定性, 从而高估了其在自然水体中的含量. Hunter 等 (1991) 在美国的一些酸性森林土壤中发现了 Al_{13} 的存在. 在

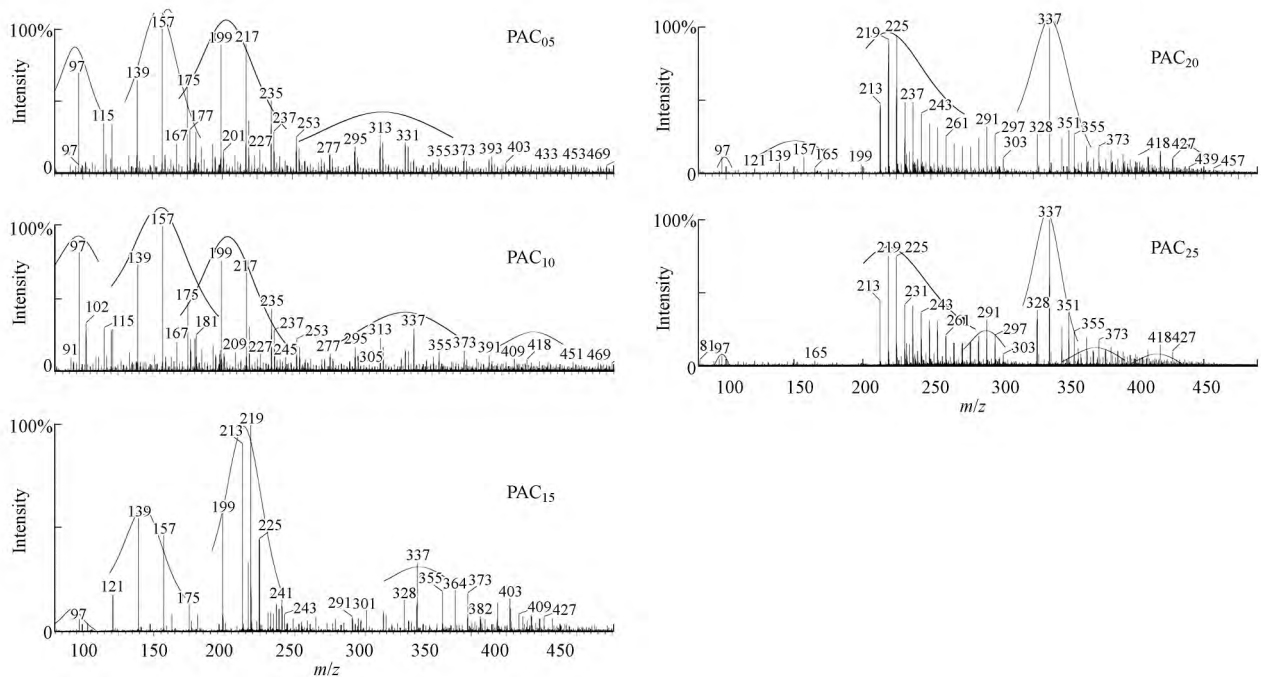
图 4 不同碱化度 PAC 的质谱图 (Feng *et al.* 2015)

Fig.4 Mass spectrogram of PAC with different alkalinity

表 1 Keggin- Al_{13} 的指纹峰Table 1 The fingerprint peak of Keggin- Al_{13}

| Al species | m/z | Al species | m/z | Al species | m/z |
|---|-------|---|-------|--------------------------------------|-------|
| $AlO_4Al_{12}O_{14}(OH)_0^{3+}$ | 213 | $AlO_4Al_{12}O_{14}(OH)_1^{2+}$ | 328 | $AlO_4Al_{12}O_{14}(OH)_2^+$ | 673 |
| $AlO_4Al_{12}O_{13}(OH)_2^{3+}$ | 219 | $AlO_4Al_{12}O_{13}(OH)_3^{2+}$ | 337 | $AlO_4Al_{12}O_{13}(OH)_4^+$ | 691 |
| $AlO_4Al_{12}O_{12}(OH)_4^{3+}$ | 225 | $AlO_4Al_{12}O_{12}(OH)_5^{2+}$ | 346 | $AlO_4Al_{12}O_{12}(OH)_6^+$ | 709 |
| $AlO_4Al_{12}O_{11}(OH)_6^{3+}$ | 231 | $AlO_4Al_{12}O_{11}(OH)_7^{2+}$ | 355 | $AlO_4Al_{12}O_{11}(OH)_8^+$ | 727 |
| $AlO_4Al_{12}O_{10}(OH)_8^{3+}$ | 237 | $AlO_4Al_{12}O_{10}(OH)_9^{2+}$ | 364 | $AlO_4Al_{12}O_{10}(OH)_{10}^+$ | 745 |
| $AlO_4Al_{12}O_9(OH)_{10}^{3+}$ | 243 | $AlO_4Al_{12}O_9(OH)_{11}^{2+}$ | 373 | $AlO_4Al_{12}O_9(OH)_{12}^+$ | 763 |
| $AlO_4Al_{12}O_8(OH)_{12}^{3+}$ | 249 | $AlO_4Al_{12}O_8(OH)_{13}^{2+}$ | 382 | $AlO_4Al_{12}O_8(OH)_{14}^+$ | 781 |
| $AlO_4Al_{12}O_7(OH)_{14}^{3+}$ | 255 | $AlO_4Al_{12}O_7(OH)_{15}^{2+}$ | 391 | $AlO_4Al_{12}O_7(OH)_{16}^+$ | 799 |
| $AlO_4Al_{12}O_6(OH)_{16}^{3+}$ | 261 | $AlO_4Al_{12}O_6(OH)_{17}^{2+}$ | 400 | $AlO_4Al_{12}O_6(OH)_{18}^+$ | 817 |
| $AlO_4Al_{12}O_5(OH)_{18}^{3+}$ | 267 | $AlO_4Al_{12}O_5(OH)_{19}^{2+}$ | 409 | $AlO_4Al_{12}O_6(OH)_{18}^+(H_2O)$ | 835 |
| $AlO_4Al_{12}O_4(OH)_{20}^{3+}$ | 273 | $AlO_4Al_{12}O_5(OH)_{19}^{2+}(H_2O)$ | 418 | $AlO_4Al_{12}O_6(OH)_{18}^+(H_2O)_2$ | 853 |
| $AlO_4Al_{12}O_4(OH)_{20}^{3+}(H_2O)$ | 279 | $AlO_4Al_{12}O_5(OH)_{19}^{2+}(H_2O)_2$ | 427 | $AlO_4Al_{12}O_6(OH)_{18}^+(H_2O)_3$ | 871 |
| $AlO_4Al_{12}O_4(OH)_{20}^{3+}(H_2O)_2$ | 285 | $AlO_4Al_{12}O_5(OH)_{19}^{2+}(H_2O)_3$ | 436 | $AlO_4Al_{12}O_6(OH)_{18}^+(H_2O)_4$ | 889 |
| $AlO_4Al_{12}O_4(OH)_{20}^{3+}(H_2O)_3$ | 291 | $AlO_4Al_{12}O_5(OH)_{19}^{2+}(H_2O)_4$ | 445 | $AlO_4Al_{12}O_6(OH)_{18}^+(H_2O)_5$ | 907 |
| $AlO_4Al_{12}O_4(OH)_{20}^{3+}(H_2O)_4$ | 297 | $AlO_4Al_{12}O_5(OH)_{19}^{2+}(H_2O)_5$ | 454 | $AlO_4Al_{12}O_6(OH)_{18}^+(H_2O)_6$ | 925 |
| $AlO_4Al_{12}O_4(OH)_{20}^{3+}(H_2O)_5$ | 303 | $AlO_4Al_{12}O_5(OH)_{19}^{2+}(H_2O)_6$ | 463 | $AlO_4Al_{12}O_6(OH)_{18}^+(H_2O)_7$ | 943 |
| $AlO_4Al_{12}O_4(OH)_{20}^{3+}(H_2O)_6$ | 309 | $AlO_4Al_{12}O_5(OH)_{19}^{2+}(H_2O)_7$ | 472 | $AlO_4Al_{12}O_6(OH)_{18}^+(H_2O)_8$ | 961 |

接下来的研究中, Furrer 等(2002)发现部分酸性水体中铝的絮状沉淀可能就是 Al_{13} 的聚集体. Bradley 等(1993)发现尖晶石结构的铝胶体中含有 $Al-O$

四面体结构, 这与 Al_{13} 中心的结构类似, 说明 Al_{13} 可能存在于自然生成的一些胶体中.

近几十年来, 人类活动导致的酸雨及工业酸性

废水排放等导致自然界矿物中的铝大量溶出.如果自然界中可以自发生成 Al_{13} , 其对人体及动植物的生理毒性将是需要重点关注的对象.研究表明, Al_{13} 对植物根系的毒性是铝离子的 10 倍(Parker *et al.*, 1989), Al_{13} 的生物毒性也可能是导致鱼类减少的主要原因(Poléo, 1995).

3.3.2 稳定性与聚集特性 混凝过程中,保持稳定是 Al_{13} 发挥优势作用的基础.其中,浓度和温度是最重要的影响因素(Wang *et al.*, 2011).研究表明,当 Al_{13} 浓度较高时,在常温下会自发地发生聚集反应, $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 是临界浓度,当聚集体达到一定的尺寸后会逐渐析出并沉淀下来. Al_{13} 聚集体可以与 Ferron 试剂发生反应,表明在聚集发生后大部分 Al_{13} 依然保持自身结构不变.由于升高温度会明显促进 Al_{13} 聚集反应的进行,而混凝通常在常温下进行,因此,温度对聚集过程的影响并不显著. Al_{13} 的聚集过程通常有两种途径. Klopogge 等(1992) 发现,在特定条件下溶液中 Al_{13} 含量下降时 pH 变化并不大,说明 Al_{13} 的聚集转化是一种结构重建过程,不涉及进一步的水解,认为最终的生成结构与三水铝石相近(Ping *et al.*, 1985; Bottero *et al.*, 1987; Bradley *et al.*, 1990). 另一种理论则认为, Al_{13} 聚集形成大颗粒是由边缘或表面的脱质子作用推动的(Letterman *et al.*, 1990). 在混凝过程中,使用的总铝(total Al, 记为 Al_T) 浓度通常很低,理论上聚集反应发生的程度有限.但研究表明(Lin *et al.*, 2008), Al_{13} 聚集体或者说 Al_{13} 的聚集反应在混凝过程中发挥着重要作用. 本文将在后面进行说明.

3.4 Al_{13} 的混凝特性

Al_{13} 作为 PACl 混凝剂中最具优势的铝形态(Tang *et al.*, 1995; Jiang *et al.*, 1998), 其含量多少也常作为评价工业级 PACl 除盐基度以外的另一评价标准. 众多研究也基于 PACl/ Al_{13} 展开. 在去除水体颗粒物和有机物污染物方面, PACl 相比于传统铝盐混凝剂有着独特的优势, 其优点是碱度消耗少(Ødegaard *et al.*, 1990)、成本低(Sinha *et al.*, 2004)、对温度和 pH 的依赖性更小等(Benschoten *et al.*, 1990; Matsui *et al.*, 1998), 同时 PACl 混凝产生的污泥更容易脱水.

电中和作用是引发混凝反应的重要驱动力. 研究发现, 对高岭土和二氧化硅等无机颗粒物的去除, Al_{13} 在低投加量下就可以达到很好的效果(高宝玉等, 2005; Wu *et al.*, 2007). 同时, 应用 Al_{13} 生成的絮体小而密实, 更加有利于后续的沉降分离(Hu *et al.*, 2012; Yu *et al.*, 2015). 这种表现完全可以通过 Al_{13} 的稳定性及其强电中和能力来解释, 但在中碱性条件下, 发现当混凝效果达到最佳时, Al_{13} 的投加量不足以使 Zeta 电位达到零点, 这表明除了电中和作用外, Al_{13} 的优异混凝性能存在着其他作用机理. 在低投加量下, 带正电荷的 Al_{13} 会以单个离子的形态吸附到颗粒物表面. 但由于 Al_{13} 具有纳米尺寸, 相对集中的正电荷密度会使吸附到颗粒物表面的 Al_{13} 对其他靠近的颗粒物产生静电引力, 从而使颗粒物能够克服一定的斥力而凝聚, 称之为“静电簇”作用(Gregory, 1973), 其作用机理如图 5a 所示.

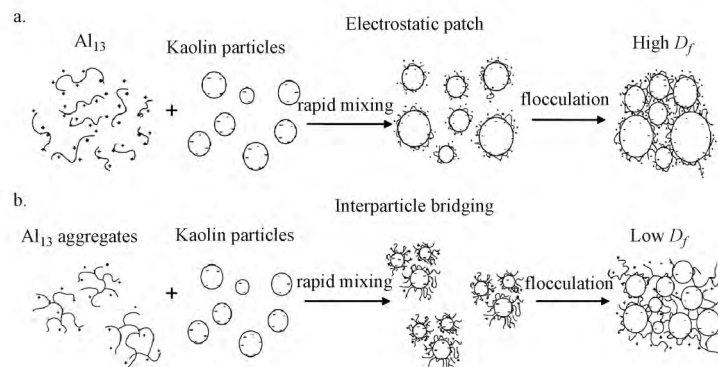


图 5 由 Al_{13} 和 Al_{13} 聚集体诱导的 PAC- Al_{13} 混凝机理图(a. 静电贴片 b. 颗粒间架桥)

Fig.5 Schematic representation of the PACl- Al_{13} coagulation mechanism induced by Al_{13} and Al_{13} aggregates(a. electrostatic patch, b. interparticle bridging)

当 Al_{13} 投加量较大时,体系的 Zeta 电位会趋近零点.通过对絮体进行分型维数计算,发现絮体大而

松散,分型维数较低.若是电中和作用占主导,则生成的絮体应该致密且光滑,由此推断,此种情况下

存在着其他作用机理(Lin *et al.*, 2008). 通过 TM-AFM 表征, 发现溶液中存在链状聚集物, ^{27}Al -NMR 检测结果证实里面存在 Al_{13} , 表明溶液中生成了 Al_{13} 聚集体, 而絮体可能是通过颗粒间架桥作用产生的(Lin *et al.*, 2008). 在高 Al_{13} 投加量下, 浓度越高, Al_{13} 与颗粒物作用之前发生聚集的概率就愈大, 从而更倾向于发挥架桥作用, 其作用机理如图 5b 所示.

除投加量外, pH 值也是影响 Al_{13} 混凝效果的重要因素. 研究表明, 在绝大多数体系中, Al_{13} 只有在中碱性条件下才会发挥高效的混凝作用. 这与传统的电中和理论之间存在矛盾, 同时无法解释在中碱性条件下 Al_{13} 为何能够稳定存在并发挥作用. 基于以上问题, Wang 等(2019) 通过设计对比实验, 发现 Al_{13} 的聚集反应是保证其中碱性条件下发挥优势混凝作用的核心机理. 当 pH 值升高时, Al_{13} 会逐步发生脱质子反应生成 Al_{13}^{5+} 、 Al_{13}^{3+} 、 Al_{13}^{+} 等低电荷形态. 电荷降低导致 Al_{13} 之间的排斥作用减弱, Al_{13} 从而发

生聚集. 如果 Al_T 较高且 $\text{pH} > 6$ 时, Al_{13} 聚集程度会迅速增加而发生沉淀(Furrer *et al.*, 1992; Furrer *et al.*, 1999; Dubbin *et al.*, 2005). 研究对比了预制 Al_{13} 聚集体与原位 Al_{13} 在不同 pH 值条件下的表现, 发现原位 Al_{13} 在酸性条件($\text{pH} = 4, 5, 6$) 下对浊度的去除率较低且投加量较高时出现复稳现象, 在中碱性条件($\text{pH} = 7, 8, 9$) 下浊度去除率较高且随着投加量的升高而保持稳定, 而预制 Al_{13} 聚集体在 $\text{pH} = 7.5$ 条件下对浊度的去除率与其聚集程度成负相关性. 表明 Al_{13} 在颗粒物表面的原位聚集是 Al_{13} 发挥优势作用的主要原因. XPS 结果显示, Al_{13} 在混凝前后发生了明显的原位聚集反应, 而且是和混凝过程同步发生的. 通过对比预制 Al_{13} 聚集体的效果及 SEM(附加 EDS) 结果, 可以确定, Al_{13} 被加入水中后首先被吸附在颗粒物表面, 这一过程既保证 Al_{13} 可以均匀分布在颗粒物表面, 增加颗粒物的有效碰撞效率, 又可以保护 Al_{13} 避免被 OH^- 进攻而发生转化分解. Al_{13} 发挥优势混凝作用的机理如图 6 所示.

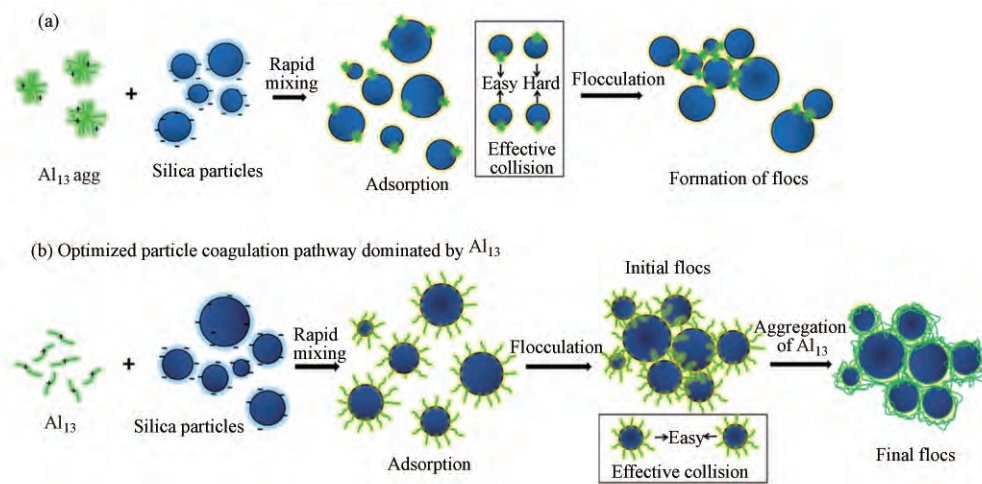


图 6 Al_{13} 发挥优势混凝作用的机理

Fig.6 Schematic representation of the PACl- Al_{13} coagulation mechanism induced by Al_{13} and Al_{13} aggregates

在去除有机污染物时, Al_{13} 表现出了选择去除的特性. 水体中有机污染物的种类繁多, 包括天然有机物和人工合成有机物. 根据分子量、亲疏水性、溶解性、C/O 比和消毒副产物生成势等又可分为不同类别, 而不同类别的有机物与 Al_{13} 的作用明显不同(Geng *et al.*, 2018). 以腐殖酸(Humic Acid, HA)为例, Al_{13} 对 HA 中大分子量的疏水性分子去除效果明显好于小分子量的亲水性分子(Xu *et al.*, 2011). 通过与 AlCl_3 的效果对比, 表明在低 pH 值下, 有机物主要通过电中和作用被去除, 在中性条件下, 则主

要通过氢氧化铝的吸附作用被去除(Shi *et al.*, 2007). 从有机物组成分析, Al_{13} 有利于去除 O/C 比高的有机物, 而 AlCl_3 有利于去除 O/C 比低的有机物, 表明不同铝形态对有机物的去除存在着混凝适配性问题(Zhang *et al.*, 2012). Kazpard 等(2006) 以氧化邻苯二乙醇和甘氨酸制备的腐殖质为对象, 研究了以 Al_{13} 作为混凝剂在 pH 为 6 和 8 条件下的混凝去除效果. 研究表明, 在低铝浓度下, 水解铝形态在 $\text{pH} = 6$ 时选择性地与羧基结合, 在 $\text{pH} = 8$ 时则与酚基结合; 在较高混凝剂浓度下, 其他官能团也可与

水解铝形态相互作用.而 Al_{13} 的聚集作用对去除有机物的影响还尚不清楚,有待进一步的研究探索.值得注意的是,当有无机颗粒物共存时,有机污染物可以通过吸附作用而与颗粒物表现出协同的去除效果(Zhao *et al.*, 2018).

4 优势形态 Al_{30} (Dominant species Al_{30})

4.1 Al_{30} 的生成与结构

在 Al 的众多水解形态中, Al_{30} 是另一种纳米级别的亚稳态聚合物,于 2000 年首次被 Rowsell 与 Nazar 发现(Rowsell *et al.*, 2000),结构如图 7a 所示. Al_{30} 带有 18 个正电荷,粒径约为 2 nm,其结构中包含 2 个 $\delta-Al_{13}$ 和 4 个单体 Al,在实验室中通常经过高温处理 PACl 或者 K- Al_{13} 溶液得到(优化条件为

95 °C 加热 48 h 或 127 °C 加热 5 h)(Tan *et al.*, 2000; Semerjian *et al.*, 2003).研究表明, Al_{30} 的生成机理可以分成两步:①在高温条件下,溶液中的单体 Al(K- Al_{13} 溶液则由部分 Al_{13} 分解而来)与 Al_{13} 通过羟基桥连生成 $\delta-Al_{14}$.在此过程中, Na^+ 可能会起到介导作用,其与 Al_{13} 首先生成过渡态 $NaAl_{13}$,单体 Al 再取代 Na^+ 而生成 $\delta-Al_{14}$.②2 个 $\delta-Al_{14}$ 与 4 个单体 Al 通过自组装生成 Al_{30} (Allouche *et al.*, 2000),机理如图 7b 所示.此外,有研究表明 F^- 的存在有利于促进 Al_{13} 向 Al_{30} 的转化(Allouche *et al.*, 2003).

综上所述,单体 Al 和 Al_{13} 是生成 Al_{30} 必不可少的前驱体,制备 Al_{13} 含量的 PACl 溶液有利于后续 Al_{30} 的生成.

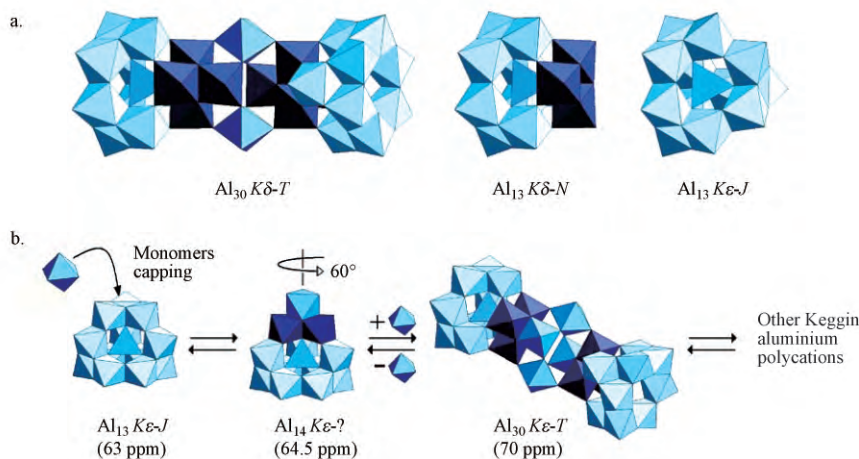


图 7 Al_{30} 的结构图 (a) 和 Al_{13} 到 Al_{14} 和 Al_{30} 的演变机理 (b)

Fig.7 The structural diagram of Al_{30} (a) and evolution mechanism of Al_{13} to Al_{14} and Al_{30} (b)

4.2 Al_{30} 的表征与提纯

4.2.1 Al_{30} 的表征 由于 Al_{30} 的结构中包含 $\delta-Al_{13}$, 其常规表征方法与 Al_{13} 相同. NMR 技术依然是辨别和定性分析最可靠的手段, Akitt (1989) 对高温处理的 Al_{13} 溶液进行 ^{27}Al -NMR 表征, 发现 3 种“类 Al_{13} ”形态— Al_{p1} 、 Al_{p2} 、 Al_{p3} , 分析存在 $Al_{13} \rightarrow Al_{p1} \rightarrow Al_{p2} \rightarrow Al_{p3}$ 的转化过程, 后来的研究确认其中的 Al_{p2} 组分即为 Al_{30} . 与 Al_{13} 不同, Al_{30} 对应的特征化学位移在 70 ppm 左右, 测试方式分为液体核磁和固体核磁, 典型的核磁谱图如图 8a 和图 8b 所示(Akitt, 1989; Allouche *et al.*, 2000; Rowsell *et al.*, 2000; Ye *et al.*, 2013; 叶长青等, 2014; Phillips *et al.*, 2016). 由于 Al_{30} 结构中的 AlO_4 对称性相对于 Al_{13} 有所降低, 所以其谱峰宽度被拉伸, 测试时需要更高的浓度和温

度, 这时固体 NMR 就成为了更为可靠的手段(Liu *et al.*, 2019). Ferron 逐时络合比色法和 ESI-MS 也可以用来表征 Al_{30} , 在 Ferron 测试中 Al_{30} 属于 Al_c 组分, 只能作为粗略的辅助表征手段, 而 ESI-MS 谱图则与 Al_{13} 呈现高度的一致性, 缺乏特征峰, 通常不用来表现 Al_{30} .

4.3 Al_{30} 的混凝特性

由于 Al_{30} 拥有更多的正电荷及更大的尺寸, 同时对温度和 pH 值有更好的适性, 因而成为一种具有潜在优越混凝性能的新型纳米级混凝剂. 此前的研究都采用 Al_{30} 含量为 70%~80% 的 PACl₃₀ 溶液作为混凝剂, 粗略认为混凝效果主要由 Al_{30} 的作用来体现. 研究表明, Al_{30} 在去除浊度、腐殖酸等污染物方面表现出了优异的混凝性能, 可以归因于 Al_{30} 的高

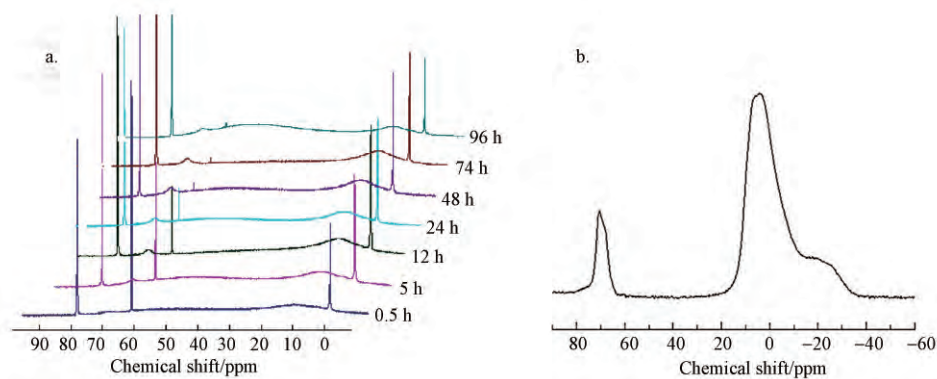


图 8 老化诱导 Al_{13} 聚合体形成 Al_{30} 的液体 ^{27}Al -NMR 谱图 (Ye *et al.*, 2013) (a) 和纯化 Al_{30} 的固体 ^{27}Al -NMR 谱图 (b)

Fig.8 ^{27}Al NMR spectrum of Al_{13} aggregates induced by aging in the thermal treatment (a) and solid state ^{27}Al -NMR spectrum of purified Al_{30} products (b)

聚合度、高电荷及高稳定性等。

Al_{30} 在混凝过程中表现出稳定性好、用量少、pH 值适用范围宽、对有机物去除适用性强等特点。Chen 等 (2006) 通过对比 PACAl_{30} 、 PACAl_{13} 和 AlCl_3 对浊度去除效果, 发现 PACAl_{30} 在较低投加量下就可达到最佳去除率。研究发现, Al_{30} 在 $\text{pH} < 6.5$ 时电中和能力强于 Al_{13} , 这与 Al_{30} 具有较高的电荷密度有关; 当 $\text{pH} > 6.8$ 时, Al_{30} 的电中和能力则稍低于 Al_{13} (Chen *et al.*, 2009)。 Al_{30} 带有 18 个正电荷, 在 $\text{pH} = 4.7 \sim 6.7$ 内会发生脱质子反应, 并且脱质子能力强于 Al_{13} (Casey *et al.*, 2005), 如图 9 所示。当 $\text{pH} \geq 5.5$ (Z 值 = -4) 时, 通过激光散射 ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) 可以观察到 PACl_{30} 溶液中出现羟基铝聚集的现象。因此, 当 $\text{pH} > 6.8$ 时, Al_{30} 可以脱去更多的质子而发生聚集反应, 这有利于混凝反应的进行。 $\text{pH}_{\text{PZC}} = 6.7$ 以上区间为 Al_{30} 的最强混凝区域。而且随着 pH 值的增加, Al_{30} 的浊度去除效果、絮体生长速率和液固分离效

率也随之提高。对于混凝去除腐殖酸 (HA) 的研究, Zhang 等 (2008) 发现 PACAl_{30} 对 HA 的去除可以适用于更宽泛的区间, 意味着 Al_{30} 可以适用于有机物种类和含量更复杂的水体, 这使得 Al_{30} 可以应对因外界条件而水质频繁变化的情况。Mertens 等 (2012) 发现 PACl_{30} 在 pH 值为 7~8 时对 As(V) 具有很好的去除效果。结果表明, PACl_{30} 对于砷的去除经历两个阶段, 首先砷酸 (As(V) 和 As(III)) 与羟基铝反应生成溶解态 Al-As 络合物, 然后聚合铝通过脱质子作用发生聚集而生成沉淀, 从而将砷从水体中去除。由于 As(V) 比 As(III) 对铝离子有更高的亲和力 (Manning *et al.*, 1997), 因而前者比后者更容易被去除。由于 Al_{30} 结构中 AlO_4 的 Al-O 平均键长比 Al_{13} 短, 因此, 在较宽 pH 值范围内具有更高的稳定性。除了可以发挥优良的混凝效果, 出水的余铝浓度也更低。

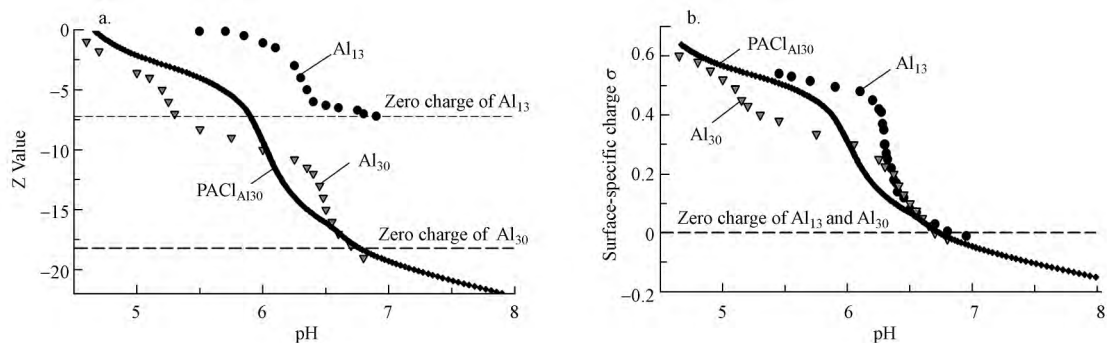


图 9 Al_{13} (Furrer *et al.*, 1992)、 Al_{30} (Casey *et al.*, 2005)、 $\text{PACl}_{\text{Al}_{30}}$ 溶液的脱质子曲线 (a) 和表面电荷曲线 (b) (Mertens *et al.*, 2012)

Fig.9 Deproton curves (a) and surface charge curves (b) of Al_{13} (Furrer *et al.*, 1992), Al_{30} (Casey *et al.*, 2005) and $\text{PACl}_{\text{Al}_{30}}$ solutions (Mertens *et al.*, 2012)

本课题组在对纯 Al_{30} 的物化性质和混凝机理的研究过程中发现, Al_{30} 在中性条件下对浊度的去除效果明显优于 Al_{13} , 并且在中碱性条件下 Al_{30} 会发生聚集反应, 关于 Al_{30} 的独特混凝机制将在后续研究中进行探究。

5 复合混凝(Composite coagulant)

无机高分子混凝剂, 即羟基聚合离子, 是指在传统铝盐、铁盐的基础上发展起来的一类高分子混凝剂(汤鸿霄, 1998), 是水解-聚合-沉淀反应的中间产物。其中, 聚合铝盐主要包括聚合氯化铝(PACl) 和聚合硫酸铝(PAS) 等。由于具有价格低廉、效果优异等优点, 无机高分子铝盐混凝剂的生产 and 应用在全球范围内取得了飞速发展, 并已慢慢取代传统无机混凝剂。聚合铝盐及其水解产物带有正电荷, 主要依靠吸附电中和及卷扫作用, 对水体中带负电的污染物进行混凝去除。然而, 现有的聚合铝盐混凝剂分子量仍较小, 对水体中胶体污染物质的架桥作用有限, 并需要较高的投加量。为进一步提高混凝效果、减少药剂用量, 聚合铝盐混凝剂的研发趋向新型且高效的无机复合混凝剂方向转变(汤鸿霄, 1999)。

目前, 人们研发出的无机复合混凝剂主要有聚合硫酸氯化铝(Polyaluminum Chloride Sulfate, PACS)、聚合硅酸氯化铝(Polyaluminum Silicate Chloride, PASiC)、聚合硫酸铝铁(Polyaluminum Ferric Sulphate, PAFS)、聚合氯化铝铁(Polyaluminum Ferric Chloride, PAFCl) 和聚合硅酸铝铁(Polyaluminum Ferric Silicate, PAFSi) 等。聚合硅酸氯化铝是由铝盐混凝剂和聚硅酸复合产生, 具有更强的吸附架桥能力和更高的分子量, 加之羟基铝离子的电中和能力, 对各类地表水都表现出了相对聚合氯化铝更优的混凝效果, 并在反应结束后显示出更低的余铝水平(高宝玉等, 2000; Gao *et al.*, 2003)。聚合铝铁集中了铝盐和铁盐的优势, 既解决了聚合铝盐的高成本和余铝对人体的毒害等问题, 又在一定程度上克服了铁盐容易泛黄的缺点, 显示出絮体密度大、沉降快等优势。无论是以工业废弃物(粉煤灰、废铝箔等)(任根宽, 2011) 还是以分析纯的化学药剂(如 $AlCl_3 \cdot 3H_2O$ 、 $FeCl_3 \cdot 3H_2O$)(郑立柱等, 2011) 制备而成的聚合铝铁都表现出了优异的混凝性能。无机复合混凝剂较单一无机混凝剂具有更好的混凝效果和更广泛的应用范围, 但相比于有

机高分子絮凝剂, 仍然有分子量低、吸附架桥能力弱、投药量高和产泥量大等缺陷。单独使用有机高分子絮凝剂会带来较高的处理成本及有限的浊度去除效果, 因此, 研发新型无机-有机复合高分子絮凝剂已成为当前研究热点之一。

无机-有机复合絮凝剂是指将无机高分子混凝剂(以铝系为例) 和有机高分子絮凝剂通过发生物理化学反应、按一定比例复合形成的稳定产品。按照有机高分子絮凝剂的来源, 还可以分为无机-有机天然高分子(动物骨胶甲壳质类(Ng *et al.*, 2012; Abtahi *et al.*, 2018)、淀粉类(Lee *et al.*, 2012; Zhou *et al.*, 2019) 和多聚糖类等) 和无机-有机合成高分子(聚二甲基二烯丙基氯化铵(Li *et al.*, 2015; 赵瑾等, 2018)、聚丙烯酰胺(Wang *et al.*, 2017; Zhao *et al.*, 2018) 和聚乙烯磺酸盐等)。Zhou 等(2019) 将聚合铝铁与 AM/DMDAAC 接枝淀粉按一定比例复配成无机-天然聚合物复合絮凝剂。与传统药剂相比, 该药剂在合成纺织品废水脱色处理中的用量可减少 50% 以上。相关研究(高宝玉等, 2002; 王燕等, 2003; 王燕等, 2004) 针对铝盐-PDMDAAC 和铝盐-P(EPI-DMA) 等无机-有机复合絮凝剂的研制开发和应用开展了大量的工作。依据协同增效的原理, 无机混凝剂和有机高分子组分复合而成的复合絮凝剂具有更强的吸附架桥和电中和能力, 体现出了优良的絮凝效果和广泛的应用范围。由此, 无机-有机复合絮凝剂在一定程度上可以克服无机高分子混凝剂和有机高分子絮凝剂自身的缺陷, 各组间优势互补, 以达到强化混凝效果和降低处理成本的双重目标。

6 结论(Conclusions)

Al_{13} 和 Al_{30} 是铝水解过程中两种重要的聚合物, 在混凝科学领域, 目前的研究都集中在其电性对混凝效果的影响方面, 而鲜有人关注其尺寸行为。二者都是典型的纳米粒子, 在特定条件下会展现出独特的纳米行为, 而这种行为是否对混凝过程产生了影响目前还尚不清楚。可以期待的是, 通过对二者的研究, 可以洞悉纳米粒子水体污染物的作用规律, 从而可以指导科研人员开发其他纳米级混凝剂, 以适用于不同水质的处理要求。同时, 研究人员现在越来越清楚地认识到, 单一的混凝剂已经越来越难以满足目前的水处理要求。首先, 在人类活动影响下水质变得日益复杂; 其次, 人们生活水平的提高对出水

水质的要求也越来越高. 这对混凝剂的处理能力提出了更加严格的要求, 而复合混凝剂是解决这一问题的可行的发展方向. 目前有关复合混凝剂的研究很多, 但缺乏统一的指导思想, 针对不同的水质如何选择复配药剂, 以及复配的原则和合成方法等, 都需要在后续的研究中给出答案. 结合人工智能技术, 我们期待可以实现水质的自动识别和复配药剂的智能设计, 为推进实现全面的智慧水务建立基础.

参考文献(References):

- Abtahi M, Koolivand A. 2018. Defluoridation of synthetic and natural waters by polyaluminum chloride-chitosan (pacl-ch) composite coagulant[J]. *Water Science And Technology-Water Supply*, 18(1): 259-269
- Akitt J W. 1989. Multinuclear studies of aluminium compounds [J]. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 21(1): 1-149
- Akitt J W, Farthing A. 1978. New ^{27}Al nmr studies of the hydrolysis of the aluminum(III) cation [J]. *Journal of Magnetic Resonance*, 32(3): 345-352
- Akitt J W, Farthing A. 1981. Aluminium- 27 nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis of aluminium(III). Part 2. Gel-permeation chromatography [J]. *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions* (7): 1606
- Allouche L, Dr C G. 2000. Al_{30} : A giant aluminum polycation [J]. *Angewandte Chemie International Edition* 39(3): 511-514
- Allouche L, Taulelle F. 2003. Conversion of Al_{13} keggin ϵ into Al_{30} : A reaction controlled by aluminum monomers [J]. *Inorganic Chemistry Communications* 6(9): 1167-1170
- Bertsch P M, Barnhisel R I. 1986. Quantitative-determination of Al-27 by high-resolution nuclear-magnetic-resonance spectrometry [J]. *Analytical Chemistry* 58(12): 2583-2585
- Bi S. 2004. Studies on the mechanism of hydrolysis and polymerization of aluminum salts in aqueous solution: Correlations between the "core-links" model and "cage-like" keggin- Al_{13} model [J]. *Coordination Chemistry Reviews* 248(5/6): 441-455.
- Bottero J Y, Axelos M. 1987. Mechanism of formation of aluminum trihydroxide from keggin Al_{13} polymers [J]. *Journal of Colloid And Interface Science*, 117(1): 47-57
- Bradley S M, Kydd R A, Howe R F. 1993. The structure of al gels formed through the base hydrolysis of Al^{3+} aqueous solutions [J]. *Journal of Colloid And Interface Science*, 159(2): 405-412
- Bradley S M, Kydd R A. 1990. Comparison of the hydrolyses of gallium(III) and aluminium(III) solutions by nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions* (9): 2653
- Casey W H, Rustad J R. 2005. Large molecules as models for small particles in aqueous geochemistry research [J]. *Journal of Nanoparticle Research* 7(4/5): 377-387
- Chen Z, Fan B, Peng X *et al.* 2006. Evaluation of Al_{30} polynuclear species in polyaluminum solutions as coagulant for water treatment [J]. *Chemosphere* 64(6): 912-918
- Chen Z, Luan Z, Jia Z, *et al.* 2009. On the acid-base stability of Keggin Al_{13} and Al_{30} polymers in polyaluminum coagulants [J]. *Journal of Materials Science* 44(12): 3098-3111
- Dubbin W E, Sposito G. 2005. Copper-glyphosate sorption to microcrystalline gibbsite in the presence of soluble keggin Al_{13} polymers [J]. *Environmental Science & Technology* 39(8): 2509-2514
- Feng C, Bi Z, Tang H. 2015. Electrospray ionization time-of-flight mass spectrum analysis method of polyaluminum chloride flocculants [J]. *Environmental Science of the Technology* 49(1): 474-480
- Feng C, Bi Z, Zhao S *et al.* 2012. Quantification analysis of polymeric al species in solutions with electrospray ionization time-of-flight mass spectrometry (esi-tof-MS) [J]. *International Journal of Mass Spectrometry* 309: 22-29
- Feng C, Tang H, Wang D. 2007. Differentiation of hydroxyl-aluminum species at lower oh/al ratios by combination of ^{27}Al NMR and ferron assay improved with kinetic resolution [J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects* 305(1/3): 76-82
- Furrer G. 2002. The origin of aluminum flocs in polluted streams [J]. *Science* 297(5590): 2245-2247
- Furrer G, Gfeller M, Wehrli B. 1999. On the chemistry of the keggin Al_{13} polymer: Kinetics of proton-promoted decomposition [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 63: 3069-3076
- Furrer G, Ludwig C, Schindler P W. 1992. On the chemistry of the keggin Al_{13} polymer [J]. *Journal of colloid and interface science*, 149(1): 56-67
- Furrer G, Trusch B, Müller C. 1992. The formation of polynuclear Al_{13} under simulated natural conditions [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 56(10): 3831-3838
- 冯成洪, 汤鸿霄. 2007. 活性羟基铝聚合体形态的 Al-Ferron 反应动力学与核磁共振光谱分析 [J]. *环境科学学报* 27(11): 1868-1873
- 高宝玉, 初永宝, 岳钦艳, 等. 2005. 纳米 Al_{13} 的分离方法及混凝效果动态过程的研究 [J]. *环境科学学报* 25(6): 767-772
- 高宝玉, 王燕, 岳钦艳, 等. 2002. Pac 与 pdmdaac 复合絮凝剂中铝的形态分布 [J]. *中国环境科学* (5): 89-93
- 高宝玉, 岳钦艳, 黄红杉. 1998. 水处理无机混凝剂的研究进展 [J]. *油气田环境保护* (2): 41-43
- 高宝玉, 岳钦艳, 王占生, 等. 2000. 聚硅氯化铝 (pasc) 的形态分布及转化规律 [J]. *环境化学*, 19(1): 8-19
- Gao B Y, Yue Q Y, Wang B J. 2002. The chemical species distribution and transformation of polyaluminum silicate chloride coagulant [J]. *Chemosphere* 46(6): 809-813
- Gao B Y, Yue Q Y, Wang B J *et al.* 2003. Poly-aluminum-silicate-chloride (pasic) — a new type of composite inorganic polymer coagulant [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 229(1/3): 121-127
- Geng C, Cao N, Xu W *et al.* 2018. Molecular characterization of organics removed by a covalently bound inorganic-organic hybrid coagulant for advanced treatment of municipal sewage [J]. *Environmental Science & Technology* 52: 12642-12648
- Gérard F, Boudot J P, Ranger J. 2001. Consideration on the occurrence of the Al_{13} polycation in natural soil solutions and surface waters [J].

- Monatsschrift Für Unfallheilkunde ,16(5) : 513-529
- Gregory J. 1973. Rates of flocculation of latex particles by cationic polymers [J]. Journal of Colloid and Interface Science ,42 (2) : 448-456
- Henry M ,Jolivet J P ,Livage J.1992.Aqueous chemistry of metal-cations – hydrolysis , condensation and complexation [J]. Structure And Bonding ,77: 153-206
- Ho H P. 1988. Mechanisms of gibbsite crystallization from partially neutralized aluminum chloride solutions1 [J]. Clays and Clay Minerals ,36(1) : 25-30
- Hu C ,Chen G ,Liu H *et al.* 2012. Characterization of flocs generated by preformed and in situ formed Al₁₃ polymer[J].Chemical Engineering Journal ,197: 10-15
- Hunter D ,Ross D S.1991. Evidence for a phytotoxic hydroxy-aluminum polymer in organic soil horizons[J].Science ,251(4997) : 1056-1058
- Jiang J Q ,Graham N J D.1998.Pre-polymerised inorganic coagulants and phosphorus removal by coagulation – a review[J].Water Sa ,24(3) : 237-244
- Kazpard V ,Lartiges B S ,Frochot C *et al.* 2006. Fate of coagulant species and conformational effects during the aggregation of a model of a humic substance with Al₁₃ polycations[J].Water Research ,40(10) : 1965-1974
- Kimberly Gray A ,Yao C H ,O' Melia Charles R. 1995. Inorganic metal polymers: Preparation and characterization [J]. Journal of the American Chemical Society(4) : 36-46
- Klopprogge J T ,Seykens D ,Jansen J B H *et al.* 1992. A ²⁷Al nuclear magnetic resonance study on the optimalization of the development of the Al₁₃ polymer[J].Journal of Non-Crystalline Solids ,142(1/2) : 94-102
- Lee K E ,Morad N ,Teng T T *et al.* 2012. Development ,characterization and the application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater: A review [J]. Chemical Engineering Journal , 203: 370-386
- Letterman R D ,Asolekar S R. 1990. Surface ionization of polynuclear species in Al (III) hydrolysis—I. Titration results [J]. Water Research ,24(8) : 931-939
- Li X ,Zhang Y ,Zhao X *et al.* 2015. The characteristics of sludge from enhanced coagulation processes using pac/pmdaac composite coagulants in treatment of micro-polluted raw water [J].Separation and Purification Technology ,147: 125-131
- Lin J L ,Chin C J ,Huang C *et al.* 2008. Coagulation behavior of Al₁₃ aggregates[J].Water Research ,42(16) : 4281-4290
- Lin J L ,Huang C ,Chin C J M *et al.* 2008. Coagulation dynamics of fractal flocs induced by enmeshment and electrostatic patch mechanisms [J].Water Research ,42(17) : 0-4466
- Lin Y F ,Lee D J.2010.Electrospray mass spectrometry studies of purified aluminum tridecamer in a 50: 50 water/acetonitrile mixture [J].The Journal of Physical Chemistry A ,114(10) : 3503-3509
- 李润生 沈开义 李凯.2010.我国水处理混凝剂的发展新趋势[J].中国给水排水 ,26(8) : 145-146
- 李为兵 金雪中 张红春 等.2006.处理低温低浊水的混凝剂优选[J].中国给水排水 ,(13) : 49-52
- 刘璟.2009.Al₁₃胶体转变机制及其对阴离子界面吸附研究[D].北京: 中国矿业大学
- Liu L ,Yang Q ,Wang P *et al.* 2019. Efficient purification of Al₃₀ by organic complexation method[J].Journal of Environmental Sciences (China) ,80: 240-247
- Manning B A ,Goldberg S.1997.Adsorption and stability of arsenic(III) at the clay mineral-water interface [J]. Environmental Science & Technology ,31(7) : 2005-2011
- Matsui Y ,Yuasa A ,Furuya Y *et al.* 1998. Dynamic analysis of coagulation with alum and pac1 [J]. Journal American Water Works Association ,90(10) : 96-106
- Mertens J ,Casentini B ,Masion A *et al.* 2012. Polyaluminum chloride with high Al₃₀ content as removal agent for arsenic-contaminated well water[J].Water Research ,46(1) : 53-62
- Ng M ,Liana A E ,Liu S *et al.* 2012. Preparation and characterisation of new-polyaluminum chloride-chitosan composite coagulant [J]. Water Research ,46(15) : 4614-4620
- Nozf M ,Pauli J ,Dressler M *et al.* 2006.²⁷Al nmr study of al-speciation in aqueous alumina-sols [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology ,38(1) : 25-35
- Ødegaard H , Fetting J , Ratnaweera H C. 1990. Coagulation with prepolymerized metal salts. In: Chemical water and wastewater treatment [J].Springer ,189-220
- Parker D R ,Bertsch P M. 1992. Formation of the “Al₁₃” tridecameric aluminum polycation under diverse synthesis conditions [J]. Environmental Science & Technology ,26(5) : 914-921
- Parker D R ,Bertsch P M. 1992. Identification and quantification of the “Al₁₃” tndecamenc polycation using ferron [J]. Environmental Science & Technology ,26(5) : 908-914
- Parker D R ,Zelazny L W ,Kinraide T B. 1989. On the phytotoxicity of polynuclear hydroxy-aluminum complexes[J].Soil Science Society of America Journal ,53(3) : 789
- Parthasarathy N ,Buffle J. 1985. Study of polymeric aluminium (III) hydroxide solutions for application in waste water treatment. Properties of the polymer and optimal conditions of preparation [J]. Water Research ,19(1) : 25-36
- Phillips B L ,Vaughn J S ,Smart S *et al.* 2016. Characterization of Al₃₀ in commercial poly-aluminum chlorohydrate by solid-state ²⁷Alnmr spectroscopy[J].Journal of Colloid Interface Science ,476: 230-239
- Ping P T ,Hsu P H. 1985. Aging of partially neutralized aluminum solutions of sodium hydroxide/aluminum molar ratio = 2.21 [J].Soil Science Society of America Journal ,49(4) : 1060-1065
- Poléo A.1995. Aluminium polymerization—a mechanism of acute toxicity of aqueous aluminium to fish [J]. Aquatic Toxicology ,31 (4) : 347-356
- 秦建昌 冯雪冬 栾兆坤 等.2004.聚合硫酸铝的制备及形态特征[J].环境化学 ,23(5) : 515-519
- 任根宽 2011.复合型絮凝剂聚合氯化铝铁的合成 [J].无机盐工业 ,43(6) : 55
- 石宝友 汤鸿霄.2000.聚合氯化铝与有机高分子复合絮凝剂的形态分布研究—Al-Ferron 和²⁷Al-NMR 相结合 [J].环境科学学报 ,20 (4) : 391-396

- Stol R J, Van Helden A K, De Bryn P L. 1976. Tion studies of aluminum (III) solutions. 2. A kinetic study and model [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 57(1) : 115-131
- Rowell J, Nazar L F. 2000. Speciation and thermal transformation in alumina sols: Structures of the polyhydroxyoxoaluminum cluster $[Al_{30}O_8(OH)_{56}(H_2O)_{26}]^{18+}$ and its delta-keggin moiety [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 122(15) : 3777-3778
- Sarpola A, Hietapelto V, Jalonen J, et al. 2004a. Identification of the hydrolysis products of $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ by electrospray ionization mass spectrometry [J]. *Journal Mass Spectrom*, 39(4) : 423-430
- Sarpola A, Hietapelto V, Jalonen J, et al. 2004b. Identification and fragmentation of hydrolyzed aluminum species by electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 39(10) : 1209-1218
- Sarpola A, Hellman H, Hietapelto V, et al. 2007a. Hydrolysis products of water treatment chemical aluminium sulfate octadecahydrate by electrospray ionization mass spectrometry [J]. *Polyhedron*, 26(12) : 2851-2858
- Sarpola A T, Saukkoriipi J J, Hietapelto V K, et al. 2007b. Identification of hydrolysis products of $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ in the presence of sulfate by electrospray ionization time-of-flight mass spectrometry and computational methods [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(3) : 377-388
- Semerjian L, Ayoub G M. 2003. High-ph-magnesium coagulation-flocculation in wastewater treatment [J]. *Advances in Environmental Research*, 7(2003) : 389-403
- Shafraan K L, Deschaume O, Perry C C. 2005. The static anion exchange method for generation of high purity aluminium polyoxocations and monodisperse aluminium hydroxide nanoparticles [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 15(33) : 3415-3423
- Shi B, Wei Q, Wang D, et al. 2007. Coagulation of humic acid: The performance of preformed and non-preformed Al species [J]. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical Engineering Aspects*, 296(1/3) : 141-148
- Shirasaki N, Matsushita T, Matsui Y, et al. 2014. Improved virus removal by high-basicity polyaluminum coagulants compared to commercially available aluminum-based coagulants [J]. *Water Research*, 48(1) : 375-386
- Sinha S, Yoon Y, Amy G, et al. 2004. Determining the effectiveness of conventional and alternative coagulants through effective characterization schemes [J]. *Chemosphere*, 57(9) : 1115-1122
- Smith R W. 1971. Relations among equilibrium and nonequilibrium aqueous species of aluminum hydroxy complexes [J]. *Advances in Chemistry Series*, 106: 250-279
- 汤鸿霄. 1998. 羟基聚合氯化铝的絮凝形态学 [J]. *环境科学学报*, 18(1) : 1-10
- 汤鸿霄. 1999. 无机高分子复合絮凝剂的研制趋向 [J]. *中国给水排水*, (2) : 2-5+1
- 汤鸿霄, 栾兆坤. 1997. 聚合氯化铝与传统混凝剂的凝聚-絮凝行为差异 [J]. *环境化学*, 16(6) : 497-505
- Tang H X, Luan Z K. 1995. Features and mechanism for coagulation-flocculation processes of polyaluminum chloride [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 15(2) : 204-211
- Tan B H, Teng T T, Omar A K M. 2000. Removal of dyes and industrial dye wastes by magnesium chloride [J]. *Water Research*, 34(2) : 0-601
- Tang H, Xiao F, Wang D. 2015. Speciation, stability, and coagulation mechanisms of hydroxyl aluminum clusters formed by pac1 and alum: A critical review [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 226(Pt A) : 78-85
- Urabe T, Tanaka M, Kumakura S, et al. 2007. Study on chemical speciation in aluminum chloride solution by EST-Q-MS [J]. *J Mass Spectrom*, 42(5) : 591-597
- Urabe T, Tsugoshi T, Tanaka M. 2009. Characterization of aluminum species with nitrate, perchlorate and sulfate ions in the positive and negative ion mode by electrospray ionization mass spectrometry [J]. *J Mass Spectrom*, 44(2) : 193-202
- Van Benschoten John E, Edzwald James K. 1990. Chemical aspects of coagulation using aluminum salts. II, coagulation of fulvic acid using alum and polyaluminum chloride [J]. *Water Research*, 24(12) : 1527-1535
- Wang D, Tang H, Gregory J. 2002. Relative importance of charge neutralization and precipitation on coagulation of kaolin with paci: Effect of sulfate ion [J]. *Environmental Science & Technology*, 36(8) : 1815
- Wang D, Wang S, Huang C, et al. 2011. Hydrolyzed Al(III) clusters: Speciation stability of nano- Al_{13} [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 23(5) : 705-710
- Wang P, Jiao R, Liu L, et al. 2019. Optimized coagulation pathway of Al_{13} : Effect of in-situ aggregation of Al_{13} [J]. *Chemosphere*, 230: 76-83.
- Wang X P, Tang X M, Feng P, et al. 2017. A novel preparation method of polyaluminum chloride/polyacrylamide composite coagulant: Composition and characteristic [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(11) : 6
- Wang Y, Gao B Y, Yue Q Y. 2011. The properties of a composite coagulant prepared by polyaluminum chloride (pac) and polydimethyldiallylammonium chloride (pdmdaac). In: *International Conference on Remote Sensing*
- Wood T E, Siedle A R, Hill J R, et al. 1990. Hydrolysis of aluminum -are all gels created equal? [J]. *Mrs Proceedings*, 180: 97-116
- Wu X, Ge X, Wang D, et al. 2007. Distinct coagulation mechanism and model between alum and high Al_{13} -PACl [J]. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical&Engineering Aspects*, 305(1/3) : 89-96
- 王东升, 汤鸿霄, 高琼, 等. 2000. Al_{13} 形态分离纯化方法的初步研究 [J]. *环境化学*, 19(5) : 3-8
- 王凤英, 叶志平, 李恺. 2010. 工业废渣渣制备聚合硫酸铝及其絮凝性能研究 [J]. *环境工程学报*, 4(8) : 1907-1910
- 王燕, 高宝玉, 岳钦艳, 等. 2004. 聚合铝基复合絮凝剂脱色性能的初步研究 [J]. *环境化学*, 23(3) : 310-313
- 王燕, 高宝玉, 岳钦艳, 等. 2003. 聚合铝基复合絮凝剂残余铝及絮凝性能的初步研究 [J]. *环境化学*, 22(5) : 474-477
- 王艳. 2011. 聚合氯化铝絮凝剂的制备方法研究进展 [J]. *应用化工*, 40(2) : 343-345

- Xu W ,Gao B ,Wang Y ,*et al.* 2011. Role of Al_{13} species in removal of natural organic matter from low specific uv absorbance surface water and the aggregates characterization [J]. *Chemical Engineering Journal* ,171(3) : 926-934
- 晏永祥 陈夫山 栾兆坤. 2007. 高纯聚合氯化铝的制备及其影响因素 [J]. *工业水处理* (2) : 57-59
- 叶长青 朱奇 王小平 等. 2014. 聚合铝在高温条件下的 Al_{30} 形态生成 [J]. *环境科学与技术* (6) : 73-77
- 喻德忠 蔡浩. 2014. 有机溶剂法提纯 Al_{13} 的方法研究及表征分析 [J]. *环境科学与技术* (5) : 5-9
- Yan M ,Wang D ,Ni J *et al.* 2009. Natural organic matter (nom) removal in a typical north-china water plant by enhanced coagulation: Targets and techniques [J]. *Separation and Purification Technology* ,68(3) : 320-327
- Yan M , Wang D , Yu J , *et al.* 2008. Enhanced coagulation with polyaluminum chlorides: Role of pH/alkalinity and speciation [J]. *Chemosphere* ,71(9) : 1665-1673
- Ye C ,Bi Z ,Wang D ,2013. Formation of Al_{30} from aqueous polyaluminum chloride under high temperature: Role of Al_{13} aggregates [J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects* ,436: 782-786
- Yu W ,Gregory J ,Campos L C *et al.* 2015. Dependence of floc properties on coagulant type ,dosing mode and nature of particles [J]. *Water Research* ,68(1) : 119-126
- Zhang H ,Zhang Y ,Shi Q ,*et al.* 2012. Characterization of low molecular weight dissolved natural organic matter along the treatment trait of a waterworks using fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. *Water Research* ,46(16) : 5197-5204
- Zhang M ,Xiao F ,Xu X Z ,*et al.* 2012. Novel ferromagnetic nanoparticle composited pacls and their coagulation characteristics [J]. *Water Research* ,46(1) : 127-135
- Zhang P ,Wu Z ,Zhang G ,*et al.* 2008. Coagulation characteristics of polyaluminum chlorides pac- Al_{30} on humic acid removal from water [J]. *Separation and Purification Technology* ,63(3) : 642-647
- Zhao C , Shao S , Zhou Y , *et al.* 2018. Optimization of flocculation conditions for soluble cadmium removal using the composite flocculant of green anion polyacrylamide and pac by response surface methodology [J]. *Science of the Total Environment* ,645: 267-276
- Zhao C Zheng H Sun Y *et al.* 2018. Evaluation of a novel dextran-based flocculant on treatment of dye wastewater: Effect of kaolin particles [J]. *Science of the Total Environment* ,640: 243-254
- Zhao H ,Hu C ,Liu H ,*et al.* 2008. Role of aluminum speciation in the removal of disinfection byproduct precursors by a coagulation process [J]. *Environmental Science & Technology* ,42(15) : 5752-5758
- Zhe B ,Feng C H ,Wang D S *et al.* 2012. Transformation of planar mögel Al_{13} to epsilon keggin Al_{13} in dissolution proce [J]. *Colloids And Surfaces a-Physicochemical And Engineering Aspects* ,407: 91-98
- Zhe B ,Feng C ,Wang D *et al.* 2013. Transformation of planar mögel Al_{13} coagulant during the dilution and aging process [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* ,416: 73-79
- Zhou L ,Zhou H ,Yang X ,2019. Preparation and performance of a novel starch-based inorganic/organic composite coagulant for textile wastewater treatment [J]. *Separation and Purification Technology* , 210: 93-99
- 赵瑾 王文华 马宇辉 等. 2018. Pac-pdmdaac 复合絮凝剂净化海水的絮凝特性及其絮凝条件优化 [J]. *化学工业与工程* ,35(2) : 35-41+69
- 郑立柱 王妮娜 杜敏娟 等. 2011. 聚合硅酸铝铁的制备及其在废水处理中的应用综述 [J]. *化工技术与开发* (9) : 62-64
- 周家宏 颜雪明 冯玉英 等. 2005. 核磁共振实验图谱解析方法 [J]. *南京晓庄学院学报* (5) : 113-115
- 左选凤 蒋银峰 居银栋 等. 2019. 高速分散均质技术制备无渣型聚合氯化铝 [J]. *水处理技术* ,45(4) : 68-71+77