中国科学: 化学 2021 年 第 51 卷 第 4 期: 458 ~ 467
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

论 文

# 基于水解-沉淀形态分布的金属盐混凝过程关键因子解析

甘永海, 张丽, 吴兵党, 郑宏岑, 张淑娟*

南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210023
*通讯作者, E-mail: sjzhang@nju.edu.cn

收稿日期: 2020-12-04; 接受日期: 2021-01-18; 网络版发表日期: 2021-03-02
国家重点研发计划(编号: 2019YFC0408302)和江苏省重点研发计划社会发展项目(编号: BE2018702)资助

**摘要** 水解-沉淀是无机金属盐能够发挥混凝作用的关键过程. 金属盐的价态、浓度、配体浓度以及水的pH均对混凝性能有着重要影响. 为准确对比各种无机金属盐作为混凝剂的优劣势和适用范围, 本文通过热力学平衡常数的计算, 并与混凝实验相结合, 解析和验证了铝、铁、钛和锆4种金属的无机盐在有/无配体情况下的沉淀区域图和水合/水解物种的形态分布, 定量描述了多核水解产物在4种金属盐水解-沉淀过程中的贡献, 并从溶液化学的角度揭示了水中常见配体影响混凝性能的内在机制. 上述结果为无机金属盐混凝剂的研发和应用提供了理论基础, 对于准确理解混凝性能和机制具有重要意义.

**关键词** 铝盐, 铁盐, 钛盐, 锆盐, 混凝, 配体, 水处理

## 1 引言

混凝是水处理工艺中最基础的单元之一, 主要用于浊度物质(胶体颗粒以及悬浮物)的去除. 混凝包括凝聚和絮凝两个过程. 其中, 凝聚过程主要取决于无机金属盐的水解缩聚性能, 而絮凝过程主要由水解产物的表面电荷和分形维数决定. 因此, 了解无机金属盐的水解-沉淀过程, 对于准确理解混凝性能和机制具有重要意义.

铝盐和铁盐是目前应用最为广泛的无机盐混凝剂[1~3], 而钛盐和锆盐由于电荷高、水解速率快, 是具有很大应用潜力的混凝剂[4,5]. 自20世纪50年代以来, 铝盐和铁盐的水溶液化学得到了长足的发展[6]. 有关铝盐和铁盐的水解缩聚过程, 已有大量文献报道. 然而, 在不同的报道中, 金属盐的水解形态分布存在较大差异, 原因包括: (1) 所采用的金属盐的水解以及沉淀溶解平衡常数不同[7]; (2) 有些形态分析只考虑了单核的情况, 而金属盐在水解过程中会形成多核羟基聚合物; (3) 在混凝过程中, 原位形成的氢氧化物均为无定形态, 部分研究在计算水解和沉淀溶解平衡时, 采用的是晶态(氢)氧化物, 而非无定形态氢氧化物的溶度积常数[8]. 从热力学数据来看, 固体氢氧化物($M(OH)_n(s)$)与无定形态氢氧化物($M(OH)_n(am)$)在溶解-沉淀平衡常数上存在较大差异[7].

引用格式: Gan Y, Zhang L, Wu B, Zheng H, Zhang S. Analysis of key factors in the coagulation of metal salts based on the calculation of hydrolysis-precipitation distribution. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 458–467, doi: 10.1360/SSC-2020-0221

© 2021 《中国科学》杂志社 

如图1所示, 由于在计算时未考虑多核羟基水解产物(图1(a))或采用了固体氢氧化物($M(OH)_n(s)$), 而非无定形沉淀($M(OH)_n(am)$)的平衡常数(图1(b)), 来自两篇高引论文的沉淀区域图缺失了氢氧化物在固-液两相界面间的平衡, 导致了形态分析的偏差, 进而影响到对金属盐水解沉淀过程及混凝出水中金属残留的准确分析. 例如, 与实际铝盐和铁盐混凝过程相比, 图1中$Al(OH)_3$与$Fe(OH)_3$的沉淀区域偏宽, 总溶解态金属浓度偏低. 因此, 采用校正后的平衡常数并考虑多核水解物种, 对金属盐离子的水解沉淀过程进行重新分析是非常有必要的.

配体对金属盐的水解具有重要影响. 水中存在各种各样的无机配体(氟化物、磷酸盐和硫酸盐等)和有机配体(氨羧配体和羟羧配体等). 这些配体通过与金属盐离子形成金属配合物而抑制其水解, 或者通过影响水解产物的电荷分布影响絮凝过程, 导致混凝性能恶化. 例如, 当存在1.0 mmol/L氟化钠时, 由于铝氟间强的配合作用, 导致无定形$Al(OH)_3$的可溶解部分提高了2~3个数量级[10]; 当柠檬酸与$Fe_2(SO_4)_3$的摩尔比为0.05时, 铁盐混凝过程无絮体生成[11]. 目前对金属盐混凝过程中的配体影响尚缺乏全面的对比研究. 明晰配体对混凝过程的影响有助于筛选和开发具有抗配体负荷冲击性能的混凝剂.

基于此, 本研究首先通过文献调研, 根据热力学判据, 筛选出了铝、铁、钛和锆4种金属盐在标准状态下可靠的水解、沉淀溶解和配位平衡常数; 然后借助Matlab和Microsoft Excel软件分析了4种金属盐的水解-沉淀过程以及配体对金属盐物种形态的影响; 最后用实际混凝实验验证了计算结果的准确性, 揭示了配体影响金属盐混凝性能的内在机制. 本文结果可为金属盐混凝剂的开发、应用以及混凝机制解析提供理论指导.

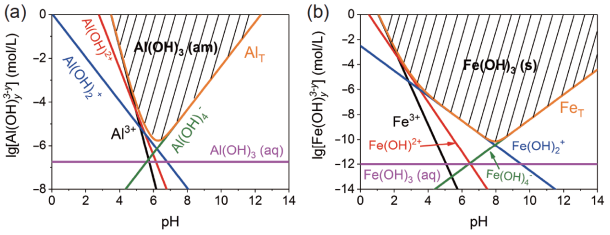


**图 1**　$Al^{3+}$ (a)和$Fe^{3+}$ (b)的沉淀区域图[1,9] (网络版彩图)

**Figure 1**　Precipitate charts of (a) $Al^{3+}$ and (b) $Fe^{3+}$ [1,9] (color online).

## 2　实验部分

### 2.1　试剂与仪器

氯化钛($TiCl_4$)和氯化锆($ZrCl_4$) (分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 中国); 氯化铁($FeCl_3$)、氯化铝($AlCl_3$)、磷酸二氢钾($KH_2PO_4$)、乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA-2Na)、盐酸(HCl) (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司, 中国); 氟化钠(NaF)和硫酸钠($Na_2SO_4$) (分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司, 中国); 高岭土(6000目, 上海跃江钛白化工制品有限公司, 中国); 腐殖酸纳(45%~70%, Acros Organics, 赛默飞世尔科技有限公司, 美国); 氢氧化钠(NaOH) (分析纯, 南京化学试剂股份有限公司, 中国).

自动控制混凝六联搅拌仪(ZR4-6, 深圳市中润水工业技术发展有限公司, 中国); pH计(FE28, 梅特勒公司, 瑞士); 浊度计(2100N, 哈希公司, 美国); 电感耦合等离子体发射光谱仪(iCAP7400, 赛默飞世尔科技有限公司, 美国); Zeta电位分析仪(Nano ZS90, 马尔文公司, 英国); 紫外分光光度计(UV2700, 岛津公司, 日本).

### 2.2　实验方法

#### 2.2.1　计算模拟

根据近些年对金属离子水解-沉淀过程的最新研究进展, 从文献或美国国家标准与技术研究院(National Institute of Standards and Technology, NIST)数据库筛选出用于计算水解-沉淀过程的平衡常数[6,7,12~19], 借助Matlab软件(R2019a, MathWorks公司, 美国)求解非齐次线性方程组得到不同形态金属物种的含量随pH变化的分布曲线[4]. 在氢氧化物沉淀溶解平衡的分析过程中, 根据水解平衡常数和溶度积常数(式(1, 2)), 计算出各物种浓度与pH的关系, 其中$M^{z+}$代表$Al^{3+}$、$Fe^{3+}$、$Ti^{4+}$和$Zr^{4+}$; $z$为金属离子的化合价; $K_{Sam}$为无定形氢氧化物的溶度积常数; $K_w$为水的电离平衡常数; $\beta_{x,y}$为金属离子的水解平衡常数. 在计算配体影响时, 金属盐浓度均为1.0 mmol/L. 配体的浓度为0.1~10 mmol/L (详见网络版补充材料文本S1和文本S2). 所选取水解平衡常数的合理性, 通过模拟计算与实验结果的吻合度进行了验证:

$$[M^{z+}] = K_{Sam}K_w^{-z}[H^+]^z \quad (1)$$

$$[M_x(OH)_y^{zx-y}] = K_{Sam}^x K_w^{-zx}\beta_{x,y}[H^+]^{zx-y} \quad (2)$$

### 2.2.2 混凝实验

使用ZR4-6型自动控制六联混凝仪开展混凝烧杯实验. 实验所用水样为HA-Kaolin模拟水, 主要水质参数如下: pH 8.1±0.1, 水温20℃, 浊度48±2 NTU, $UV_{254}$=0.100±0.005 $cm^{-1}$. 在探究不同配体的影响时, 上述模拟水样中添加一定量的配体($KH_2PO_4$、NaF、$Na_2SO_4$或EDTA-2Na)并调节初始pH至8.1左右. 无机盐混凝剂储备液浓度为0.1 mol/L, 混凝剂优化投加量为0.2 mmol/L, 混凝后出水pH在6.5~7.3 (图S1, 网络版补充材料). 混凝程序如下: 模拟水样预先混合快速搅拌(200 r/min) 1 min后投加指定量的混凝剂, 在该条件下继续快速搅拌1 min以实现充分的凝聚过程, 随后转入时长为15 min的慢速搅拌(40 r/min)絮凝阶段, 在快速搅拌结束后取样分析絮体的Zeta电位变化; 慢搅结束后静置沉淀20 min, 取上层清液测定残留浊度; 上层清液经0.45 μm聚醚砜水性滤膜过滤后测定$UV_{254}$以及残留金属浓度.

## 3 结果与讨论

### 3.1 金属盐水解-沉淀分析

#### 3.1.1 单核体系

金属离子在水中以水合离子$M(H_2O)_n^{z+}$的形态存在. 水分子与金属中心的配位属于路易斯酸碱反应, 电荷由水转移到金属, 这使得质子从配位的水中解离比从非配位的水中更容易. 由金属水合离子形成金属氢氧化物的过程即称为水解(式(3)). 以$Fe^{3+}$为例, 水解过程可以表述为式(4).

$$M(H_2O)^{z+} \xrightarrow{-H^+} MOH^{(z-1)+} \xrightarrow{-H^+} MO^{(z-2)+} \quad (3)$$

$$Fe(H_2O)_6^{3+} \xrightarrow{-H^+} Fe(H_2O)_5OH^{2+} \xrightarrow{-H^+} Fe(H_2O)_4(OH)_2^{+} \xrightarrow{-H^+} Fe(H_2O)_3(OH)_3 \xrightarrow{-H^+} Fe(H_2O)_2(OH)_4^{-} \xrightarrow{-H^+} Fe(H_2O)(OH)_5^{2-} \xrightarrow{-H^+} Fe(OH)_6^{3-} \quad (4)$$

金属的水解产物主要由金属离子$M^{z+}$与三种氧配体($H_2O$、$OH^-$和$O^{2-}$)组成. 根据质子的离解能力, 水解过程主要受$H^+$浓度及金属电荷密度的影响. 较低的溶液pH (高$H^+$浓度)和较高的金属电荷密度(低电荷$z$、高配位数$n$和存在强供电子效应的配体等)都会抑制金属离子的水解过程, 从而减少氢氧化物的生成. 如图2所示, 一般情况下, 当$z$<4时, 金属离子仅能产生水合物和羟基配合物; 当$z$>4时, 金属离子可以形成羟基以及氧配合物; 而当$z$=4时可以形成水合物、羟基和氧的多种配合物[20]. 因此, 相比于$Al^{3+}$和$Fe^{3+}$, $Ti^{4+}$和$Zr^{4+}$能在更低的pH条件下水解形成羟基配合物. 钛盐和锆盐的水解平衡常数较铁盐和铝盐高出8~16个数量级(表S1, 网络版补充材料), 表明钛盐和锆盐更容易混凝沉淀.

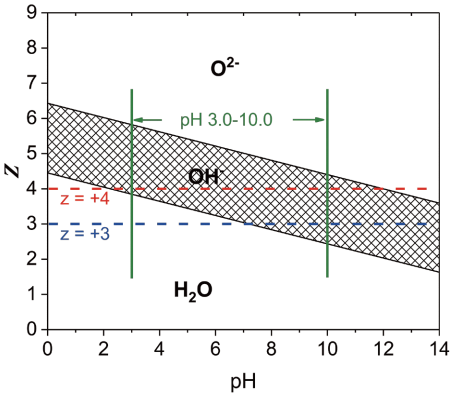


**图 2** 不同价态(z)金属的水解/水合区域图(网络版彩图)
**Figure 2** The hydrolysis/hydration of metal ions (*Z*: valence) (color online).

需要注意的是, 已有大量实验证明在酸性区域Ti(IV)主要以$TiO^{2+}$形式, 而不是以$Ti^{4+}$或$Ti(OH)^{2+}$形式存在[7]. 计算表明, 选用$Ti^{4+}$或$TiO^{2+}$作为起始物种对沉淀区域的影响并不大(图S2), $TiO^{2+}$浓度变化与$Ti^{4+}$体系中的$Ti(OH)_2^{2+}$类似. 因此, 在后续的分析过程中, 主要以$TiO^{2+}$作为钛盐水解-沉淀的起始组分.

根据水解和沉淀溶解平衡常数(表S1和S2)计算可绘制4种金属氢氧化物的沉淀区域图, 结果如图3(a)所示. 若仅考虑单核体系, 当金属盐浓度为1.0 mmol/L时, 钛盐(1.3~14.0)和锆盐(0.2~14.0)的沉淀pH区域更宽(表S3), 而$Al^{3+}$对应的氢氧化物沉淀的形成条件最为苛刻(5.5~9.5). 另外, 从氢氧化物的沉淀溶解平衡来看, 在整个pH范围内, $Al(OH)_3$的溶解度最高. 当pH<4.0时, $Fe(OH)_3$的溶解度明显高于$TiO(OH)_2$和$Zr(OH)_4$. 4种金属的沉淀pH范围顺序依次为: $Zr(OH)_4$>$TiO(OH)_2$>$Fe(OH)_3$>$Al(OH)_3$. 因此, 对于混凝出水残余金属浓度要求较高的处理工艺可以选择钛盐或锆盐混凝剂, 尤其在偏酸性条件下.

#### 3.1.2 多核体系

在金属水解形成氢氧化物沉淀的过程中, 存在缩

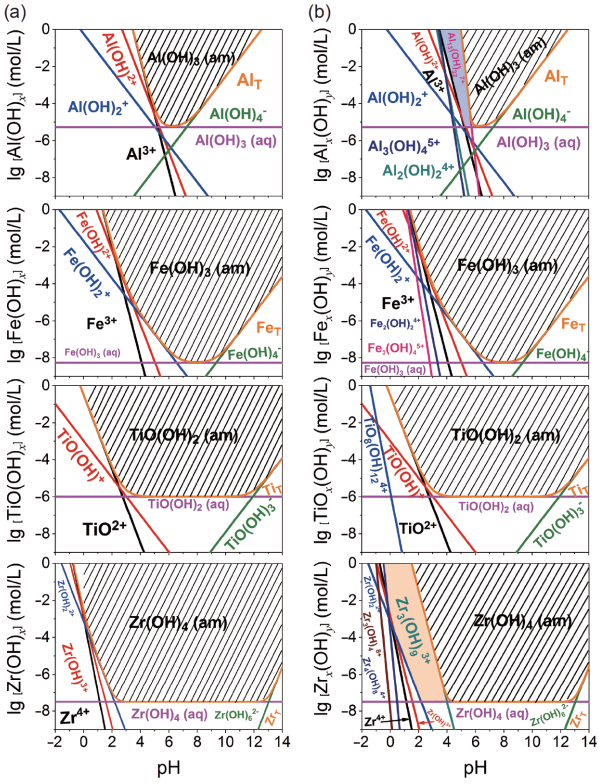


**图 3**　4种金属盐的沉淀区域图. (a) 只考虑单核水解物; (b) 同时考虑多核水解物(网络版彩图)

**Figure 3**　Precipitation chart of the four metal salts. (a) Mononuclear system; (b) polynuclear system (color online).

聚过程, 即形成多核水解产物. 缩聚反应包括亲核加成(式(5))和亲核取代(式(6)). 由于水配体中的氧原子不具有亲核性质, 方程中的OX只可能为$O^{2-}$或$OH^-$. 此外, 含$O^{2-}$基团的水解物很难参与缩聚反应, 式(5)中的OY为$OH^-$或$H_2O$. 因此, 单核物种只有在含有羟基配合物时才可以发生缩合反应[20]. 由于四价离子比三价离子存在更宽的羟基配合物区域(图2), 相比于铝盐和铁盐, 钛盐和锆盐单核水解产物更倾向于缩聚形成多核水解产物.

$$\text{M-OX} + \text{M-OY} \rightarrow \text{M-O(X)-M} + \text{OY} \quad (5)$$

$$\text{M-OX} + \text{M}^{z+} \rightarrow \text{M-O(X)-M} \quad (6)$$

基于Ekberg和Brown对所有金属水解缩聚数据的热力学分析以及温度、离子强度的校正[7], 本文将以下多核产物, 包括$Al_2(OH)_2^{4+}$、$Al_3(OH)_4^{5+}$、$Al_{13}(OH)_{32}^{7+}$、$Fe_2(OH)_2^{4+}$、$Fe_3(OH)_4^{5+}$、$(TiO)_8(OH)_{12}^{4+}$、$Zr_3(OH)_4^{8+}$、$Zr_3(OH)_9^{3+}$和$Zr_4(OH)_8^{8+}$纳入水解和沉淀溶解平衡的计算. 如图3所示, 是否考虑多核水解物, 对铝和锆的沉淀区域有着显著影响, 且具有明显的浓度效应(图S3和S4). 随着金属盐浓度的增大, 多核水解物占比逐渐增大. 其中, $Al_{13}(OH)_{32}^{7+}$和$Zr_3(OH)_9^{3+}$分别具有较宽的pH主导区域, 而铁和钛的多核水解物即使在高浓度水平下占比也不足5%.

由此可知, 铝盐和锆盐的单核水解产物会通过缩聚产生大量带正电荷的多核物种, 影响氢氧化物沉淀的形成. 对于混凝过程, 较高的正电荷水解产物可以发挥更强的电中和作用, 从而脱稳胶体. 但是由于过高的正电荷会引发电荷反转, 必须严格控制pH及剂量条件以防止发生重稳. 这与文献中报道的铝盐和锆盐易发生重稳现象比较吻合[5,21]. 由于过快的缩聚, 钛盐在酸性条件下才显示出较强的电中和能力, 因此在中碱性条件下钛盐混凝过程主要由网捕卷扫机制主导[22].

### 3.2　水解形态与沉淀区域的准确度分析

为了定量描述平衡计算的准确与否对水解形态与沉淀溶解区域的影响, 在只考虑单核水解物的前提下, 本文计算了铝盐和铁盐在有、无沉淀生成条件(金属总浓度为0.1~10 mmol/L)下的形态分布, 并与文献报道的数据做了对比[1,9].

无论是铝盐还是铁盐, 本文所绘制的形态分布图与文献图存在较大差异. 如图4所示, 当无固体物种生成时, 即使不考虑多核水解物, 因为选取的平衡常数不同, 文献图中的溶解态Al(OH)$_3$(aq)在pH 5.0~8.0区间的分布分数比本文计算得到的分布分数低1~2个数量级, 而溶解态Fe(OH)$_3$(aq)在pH 8.0时的浓度更是低了2个数量级. 当金属盐浓度处于常见的混凝剂使用浓度区间时(0.01~1.0 mmol/L), 文献计算得到的溶解态铝浓度明显偏低, 而无定型固体Fe(OH)$_3$(am)形成的pH区间偏宽. 这些不同说明平衡常数的选取会在很大程度上影响金属盐水解形态的分布区间, 导致在评估混凝剂投加量、适用pH以及混凝出水残留金属浓度时出现很大偏差.

混凝出水中金属的残留量以及形态分布会影响后续处理单元的处理效率. 混凝和膜滤的联用是当前及今后一段时期内水处理领域发展的重点[23,24]. 残留金属氢氧化物会对膜造成不可逆的污染[25,26]. 因此, 准确计算和了解金属氢氧化物在混凝区域的浓度对于工

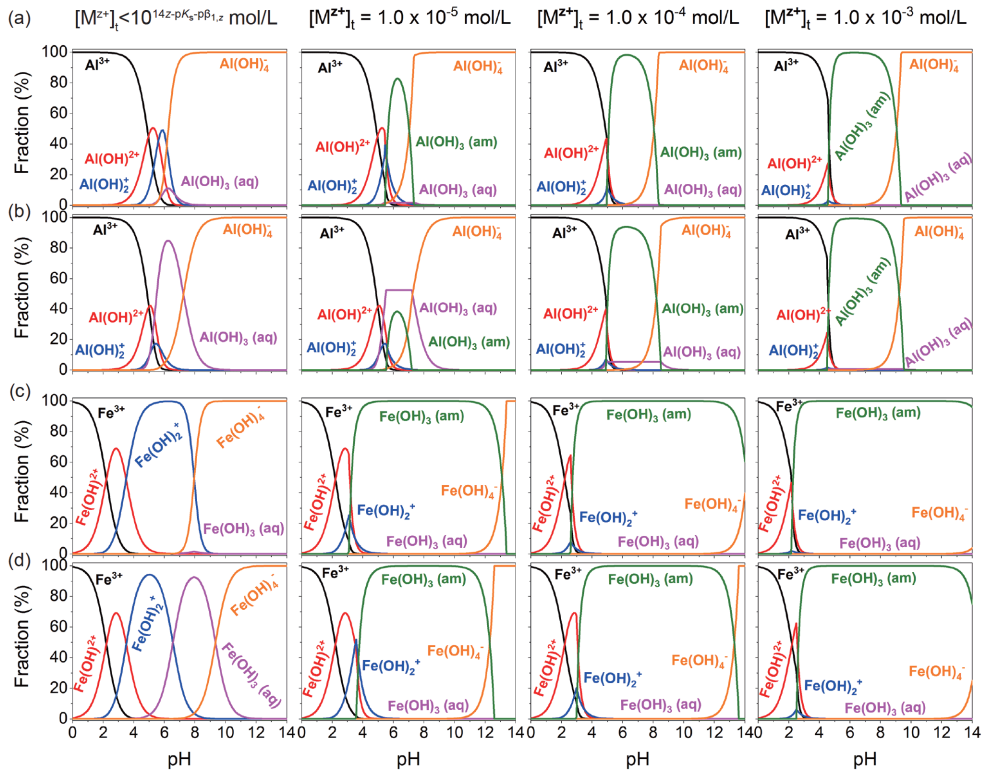


**图 4** 铝盐和铁盐的水解形态分布: (a, c)文献[1,9]结果; (b, d) 本文的计算结果(网络版彩图)

**Figure 4** Hydrolysis speciation of Al and Fe salts: (a, c) from literature [1,9]; (b, d) this study (color online).

艺的设计至关重要. 本文通过实际混凝实验验证了计算结果的可靠性. 如图S1(d)所示, 4种金属盐混凝出水中金属残留量的实测值和理论计算值相吻合. 当氯化铝投加量为0.01~0.10 mmol/L时(pH 7.1~7.8), 混凝出水残留铝浓度为0.1191~0.1674 mg/L, 且明显高于其他三种金属盐, 这与本文计算结果相吻合.

与无机离子和有机物的配位是金属离子的重要归趋途径. 在混凝过程中共存污染物对金属盐的水解、沉淀及絮凝均存在一定影响. 因此, 在实际混凝处理过程中, 需要综合考虑水质因子对混凝沉淀的影响. 以下重点分析了各种配体对金属盐水解-沉淀以及混凝行为的影响.

## 3.3 配体对金属盐水解-沉淀的影响

金属盐的水解建立在与水分子配位的基础上, 其他配体会通过占据水分子的配位点抑制金属离子的水解, 或者通过与金属离子反应生成溶解性配合物或不溶性沉淀. 本文根据金属-配体间的配合稳定常数和配体的酸解离平衡常数等(表S4~S6), 计算了水中典型的3种无机配体(氟化物、正磷酸盐和硫酸盐)与有机配体(EDTA)在环境浓度下对4种金属盐水解-沉淀过程的影响, 进而评估配体对金属盐混凝过程的影响.

### 3.3.1 氟化物

氟化物是水体中常见的污染物, 饮用水中规定氟浓度不得超过1.0 mg/L, 然而在一些地下水中氟浓度会高于此限值. 在电镀废水和矿山废水等工业废水中氟浓度甚至高达几百上千mg/L. 混凝沉淀是处理含氟废水的主要技术之一, 氟化物通过配位、吸附和共沉淀等方式同金属氢氧化物一起从水中分离[5]. 铝盐和锆盐具有优异的除氟性能; 而钛盐和铁盐除氟性能较差, 仅在偏酸性条件下起作用[4]. 从金属盐的水解过程分析, 根据$F^-$和$OH^-$配体与金属离子的配位常数评估氟化物对4种金属盐水解的相对影响程度(表S5). 氟化物通过配位作用抑制金属水解排序: $Al^{3+}>Zr^{4+}>TiO^{2+}>Fe^{3+}$, 这也从侧面证明了金属盐通过与氟配位形成配合物进而除氟的途径.

氟化物对金属水解-沉淀过程的影响与其浓度关

系很大(图5(a)). 当金属盐浓度为0.01~0.1 mmol/L, 氟化物处于低浓度时(0.1 mmol/L)时, $Al^{3+}$水解体系中在pH为5.0~8.0的区间内均存在一定量的铝氟配合物($AlF_2^+$、$AlF_3$和$AlF_4^-$), 而$Zr^{4+}$水解体系受$F^-$配位影响并不显著, 这与我们前期锆盐和铝盐混凝除氟相关研究结果一致[5]. 当氟化物处于高浓度时(10 mmol/L), 4种金属盐均在较宽的pH范围内形成大量氟配合物. 其中, 铝盐水解被完全抑制, 在pH<8.0的区间内均为铝氟配合物; 铁盐水解受影响程度最低, 在正常起作用pH区间(6.0~9.0)几乎不受影响; 钛盐和锆盐结果类似, 仅在酸性条件下受明显抑制, $TiO(OH)_2$和$Zr(OH)_4$仍可以在较宽的pH范围内形成.

金属离子的加入也在很大程度上影响了氟化物的存在形态[4]. 通过分析氟化物形态的变化可以更好地理解金属盐混凝除氟的机制. 对于低氟水混凝处理过程, 锆盐主要先形成具有表面羟基的氢氧化锆, 然后再通过吸附、离子交换和氢键等作用去除氟化物; 然而其他三种金属主要先形成氟配合物, 再通过共沉淀去除. 当存在中高浓度的氟化物时, 含氟配合物的占比明显升高, 含氟配合物的不充分水解会导致混凝出水中残留金属浓度升高, 进而增加出水的健康风险. 基于上述分析, 可优选锆盐为处理低氟水样的混凝剂, 而铁盐可作为处理高氟水样的混凝剂.

### 3.3.2　正磷酸盐

磷酸盐广泛存在于天然水体(0.001~0.3 mg/L)、生活污水(4.0~7.0 mg/L)以及工业废水(可高达几千mg/L)中, 其主要的存在形式为正磷酸盐. 铁盐和铝盐可与磷酸盐发生化学沉淀作用, 因此它们被广泛地用作除磷混凝剂[27].

4种金属离子与各种形态的正磷酸盐离子的配合稳定常数如表S5所示, 其中$Al^{3+}$、$Fe^{3+}$、$TiO^{2+}$和$HPO_4^{2-}$ (中碱性pH下正磷酸盐的主要形态)的反应平衡常数分别为$10^{7.4}$、$10^{8.3}$和$10^{4.48}$, 这表明正磷酸盐与铁、铝盐的亲和能力强于钛盐. 另外, 从金属正磷酸盐的溶度积来看, 在较宽的pH范围内均可生成

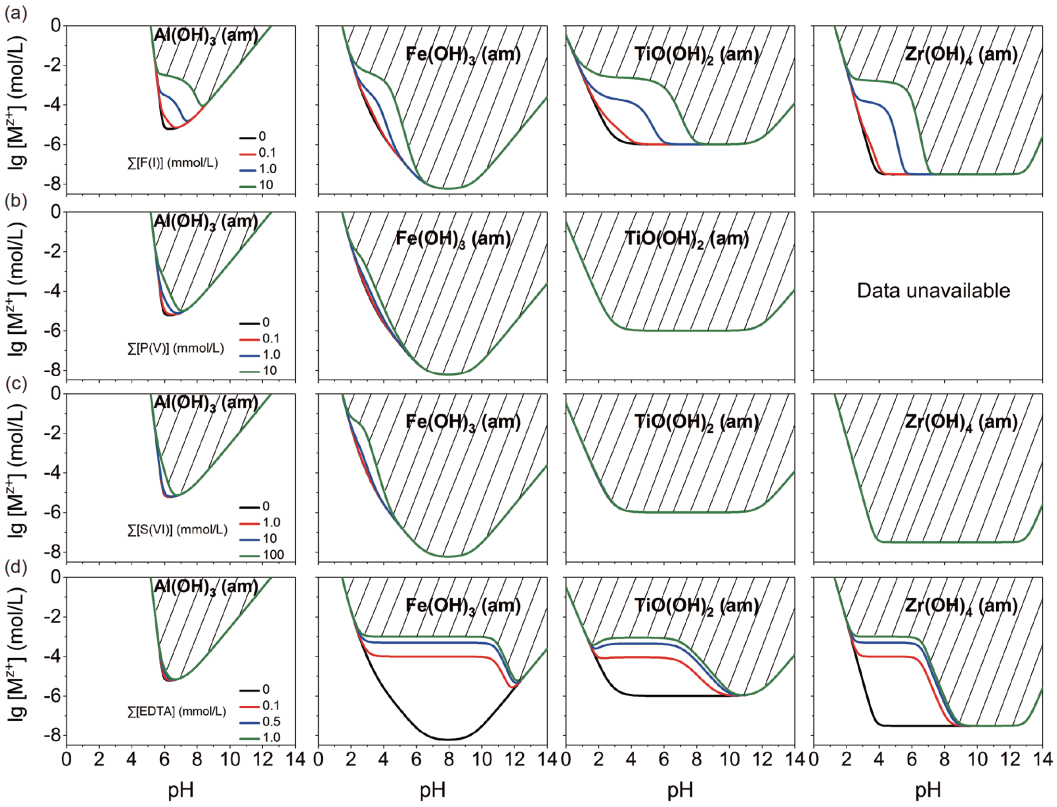


**图 5**　配体对金属盐沉淀区域的影响. (a) 氟化物; (b) 磷酸盐; (c) 硫酸盐; (d) EDTA (网络版彩图)

**Figure 5**　Effects of ligands on the precipitation zones of the four metal salts. (a) Fluoride; (b) phosphate; (c) sulfate; (d) EDTA (color online).

$Zr_3(PO_4)_4$, 但无$TiOHPO_4$沉淀生成.

如图5(b)所示, 正磷酸盐对三种金属水解的影响程度如下: $Al^{3+}$>$Fe^{3+}$>$TiO^{2+}$. 尽管正磷酸盐与铁盐的配位能力强于$Al^{3+}$, 但$Al^{3+}$的水解速率明显慢于$Fe^{3+}$, 这导致在0.1~10 mmol/L的正磷酸盐存在下, 铝离子的水解受到了更大的抑制. 当正磷酸盐浓度为0.1 mmol/L时铁铝盐沉淀区域变化较小, $AlHPO_4^+$、$AlH_2PO_4^{2+}$、$FeHPO_4^+$和$FeH_2PO_4^{2+}$均可忽略不计. 随着正磷酸盐浓度增大, $Al^{3+}$和$Fe^{3+}$分别在pH 5.0~7.0和2.0~5.0酸性区域的水解行为受到一定抑制. 然而, 高浓度正磷酸盐对$TiO^{2+}$的水解仍然可以忽略不计(图5(b)).

### 3.3.3 硫酸盐

硫酸盐是水体中常见的阴离子之一, 在高盐废水中浓度可达上万mg/L. 根据表S5中的配位常数, 相比于氟化物, 硫酸盐属于弱配体. 低浓度(1.0 mmol/L)的硫酸盐对4种金属的水解-沉淀基本不产生影响(图5(c)). 当硫酸盐浓度为100 mmol/L时, $Al^{3+}$和$Fe^{3+}$的沉淀过程由于金属硫酸盐配合物的形成分别在pH 5.0~7.0和2.0~5.0受到轻微抑制, 而$TiO^{2+}$和$Zr^{4+}$仍不受影响. 这表明钛盐和锆盐受硫酸盐配体影响的pH范围窄且程度更低. 尽管在常规混凝pH (6.0~9.0)和剂量(0.01~1.0 mmol/L)范围内, 金属氢氧化物的形成并未受到显著影响, 但硫酸盐配合物(如$Al(SO_4)_2^-$和$Fe(SO_4)_2^-$等)会导致正电荷水解物种的降低.

### 3.3.4 EDTA

混凝可以有效去除一些大分子疏水性有机物, 而对于小分子亲水有机物去除较差. 研究表明, 水体中的小分子有机配体是造成混凝性能变差和出水残余金属升高的重要因素[11,28]. 一些含有羧基和羟基等配位基团的有机物(如EDTA、柠檬酸和草酸等)可以与金属离子发生配位作用形成金属有机配合物, 这不仅抑制了金属氢氧化物的形成, 而且加速了金属离子的迁移过程. 本文选取典型的小分子有机物EDTA作为有机配体, 来探究有机配体对金属盐水解过程的影响.

根据NIST提供的配位数据(表S6), 分别计算了4种金属离子在不同EDTA浓度下的沉淀区域, 结果如图5(d)所示. EDTA对铝盐水解-沉淀影响最小, 但是对铁、钛和锆盐的影响非常大, 排序如下: $Fe^{3+}$>$TiO^{2+}$>$Zr^{4+}$>>$Al^{3+}$. 随着EDTA的浓度从0.1增至1.0 mmol/L, 铁、钛和锆三种金属盐与EDTA形成的金属有机配合物也可以相应地从0.1增至1.0 mmol/L. 当EDTA ($H_4L$)为1.0 mmol/L, 金属盐浓度为0.1 mmol/L时, 由于$FeL^-$、$Fe(OH)L^{2-}$、$[(FeOH)L]_2^{4-}$、$TiOL^{2-}$、ZrL、$Zr(OH)L^-$和$[Zr(OH)L]_2^{2-}$等有机配合物的形成, 以上三种金属盐的水解都受到显著抑制, 开始沉淀pH分别由3.0、1.8和2.6提高到11.4、8.1和7.1 (表S3), 这表明铁盐受EDTA的影响区间更大, 而钛盐和锆盐可通过提高pH来缓解EDTA的配合作用.

## 3.4 配体对金属盐混凝过程的影响

为验证计算模拟的结果, 本文以典型HA-高岭土模拟废水为处理对象, 评价了不同浓度配体对4种金属盐混凝性能的影响. 在优化投加量0.2 mmol/L下, 4种混凝剂混凝出水浊度去除率>90%, $UV_{254}$去除率>65% ($ZrCl_4$<$TiCl_4$<$FeCl_3$<$AlCl_3$), 残留金属浓度<0.04 mg/L ($TiCl_4$<$FeCl_3$<$ZrCl_4$<$AlCl_3$), 出水pH在6.5~7.3之间(图S1). 当引入无机或有机配体后, 4种金属盐的混凝性能发生不同的变化(图6(a~c)). 配体通过抑制金属盐的水解过程以及改变水解产物的表面电荷来影响混凝性能.

氟对4种金属盐除浊性能、除$UV_{254}$性能和残留金属浓度的影响与金属-氟之间配位能力具有一定的相关性, 说明氟化物主要通过配位作用影响混凝性能(表S5和图6(b)). 在高氟浓度且中性条件下, 铝盐、钛盐和锆盐与氟化物形成的配合物抑制了金属的水解过程, 铁盐几乎不受影响(图5). 与空白对照相比, 由氟离子所导致的4种金属盐混凝絮体的Zeta电位下降顺序如下: $Al^{3+}$ (23.0 mV)>$Zr^{4+}$ (12.2 mV)>$TiO^{2+}$ (6.5 mV)>$Fe^{3+}$ (4.6 mV) (图6(d)). 这表明氟化物存在下, 铝盐和锆盐絮凝过程受到更大的抑制. 当氟化物浓度为1.0 mmol/L时, 残留铝和锆浓度分别为1.650和0.063 mg/L, 而铁和钛无残留; 当氟化物浓度增至10 mmol/L时, 残留铝、钛和锆分别为3.33、0.30和0.57 mg/L, 而铁仍然几乎无残留(图6(c)).

正磷酸盐配体基本不影响除浊效果且混凝后几乎无金属残留(图6(c)), 但是高浓度正磷酸盐会导致絮体变细, 沉降更慢. 当正磷酸盐浓度升高至10 mmol/L, 铝盐混凝出水浊度由1.2 NTU增至3.0 NTU, 这可能归因于微弱的$AlHPO_4^+$的形成, 而其他三种金属盐残留浊度并未升高(图6(c)). 这表明在中性条件下, 4种金属盐

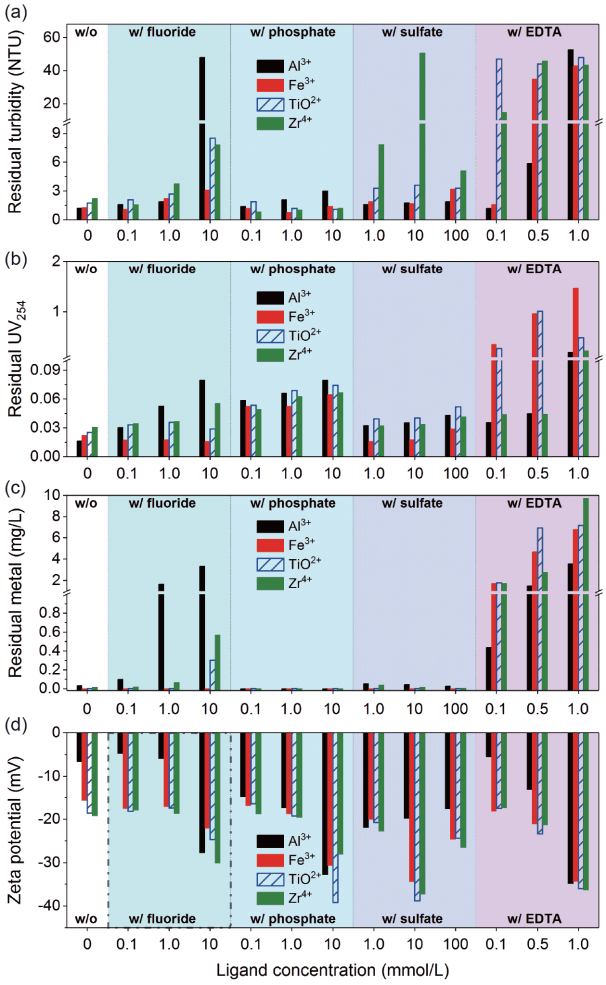


**图 6**　配体对金属盐($[M^{z+}]_t$: 0.2 mmol/L)混凝去除水溶液浊度(a)、有机物(以$UV_{254}$表示)(b)、残留金属浓度(c)和絮体Zeta电位(d)的影响(网络版彩图)

**Figure 6**　Effects of ligands on the removal of (a) turbidity, (b) organics (expressed with $UV_{254}$), (c) residual metal concentration, and (d) Zeta potential by the four metal salts ($[M^{z+}]_t$: 0.2 mmol/L) (color online).

混凝剂的水解过程几乎不受正磷酸盐配体的影响，但是由于正磷酸盐吸附在水解产物表面，会影响后续的絮凝过程. 如图6(d)所示, 高浓度正磷酸盐使得絮体表面Zeta电位变得更负(从−19~−7 mV降至−39~−28 mV)，更大的静电排斥会导致絮体生长变慢. 另一方面，由于正磷酸盐竞争了用于吸附HA的大量吸附位点, 因此$UV_{254}$的去除率随着正磷酸盐浓度的增大而大幅降低(图6(b)).

由残留金属浓度以及Zeta电位变化可以看出(图6(d))，在中性条件下硫酸盐几乎不影响金属的水解过程，然而会通过改变水解物的电荷影响絮凝过程，特别是对于铁、铝和钛体系. 当硫酸盐浓度为10 mmol/L时，铁、铝和钛盐所生成的絮体表面的电荷下降了约20 mV. 锆盐混凝除浊性能受影响程度最为显著, 这也说明絮凝过程对于锆混凝的重要性[21].

在4种配体中，EDTA对4种金属盐混凝性能的影响最大(图6). 对于除浊效率: $Al^{3+}$>$Fe^{3+}$>$Zr^{4+}$>$TiO^{2+}$, 当EDTA浓度大于0.1 mmol/L时，铁、钛和锆盐均无明显絮体生成; 对于$UV_{254}$的去除而言，$Zr^{4+}$和$Al^{3+}$在EDTA浓度为0.1~0.5 mmol/L影响较小，而$TiO^{2+}$和$Fe^{3+}$与EDTA形成配合物在254 nm处产生更高的吸光度. 此外，强配位能力的EDTA会导致混凝出水中残留金属浓度剧增以及Zeta电位降低(图6(d)). 因此, EDTA在很大程度上影响了金属盐凝聚与絮凝两个过程，特别是对于钛盐和锆盐混凝剂.

由配体存在下4种金属盐的混凝结果来看, 配体不仅影响金属的水解过程，还影响缩聚、吸附及絮凝过程. 氟化物由于配位作用会使铝盐、钛盐和锆盐水解过程受阻；磷酸盐及硫酸盐会使水解物的Zeta电位变得更负而影响絮凝过程；具有强螯合能力的EDTA使得混凝性能严重恶化，特别是对于钛盐和锆盐混凝剂. 从混凝机制、混凝性能和抗配体影响三个方面综合来看(图7)，4种金属盐的混凝属性由强到弱分别为: $Ti^{4+}$>$Fe^{3+}$>$Al^{3+}$ & $Zr^{4+}$.

综上所述，有机配体比无机配体对混凝效果的影响更为显著. 计算模拟可以对金属水解过程进行精确分析，但对后续的进一步缩聚、吸附和絮凝等过程无法做出完全准确的判断.

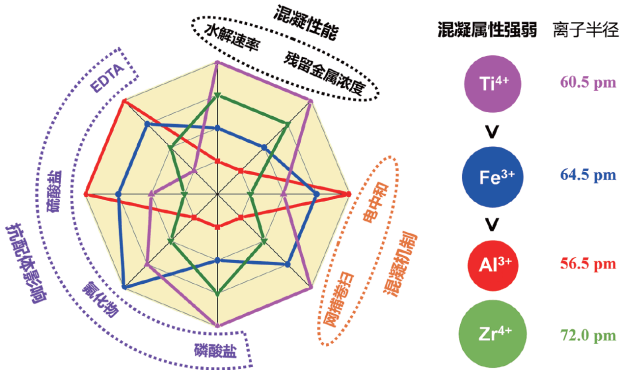


**图 7**　4种金属盐混凝属性雷达图(网络版彩图)

**Figure 7**　Radar chart of coagulation properties of the four metal salts (color online).

## 4 结论

本文通过模拟计算分析了4种金属盐的水解-沉淀区域. 钛盐和锆盐形成氢氧化物沉淀的pH区域宽于传统的铝盐和铁盐. 从沉淀-溶解平衡看, 在偏酸性条件下(pH 3.0~4.0时), 溶解态钛盐和锆盐的浓度比铁盐低1~2个数量级, 而此时铝盐基本以溶解态形式存在. 因此, 钛盐和锆盐混凝剂具有适用pH范围宽和残留金属浓度低的优点. 多核水解产物在铝和锆盐混凝体系中有较大占比, 对钛和铁盐的影响很小. 因此, 对于铝盐和锆盐, 在沉淀溶解分析中忽略多核物种将会有较大偏差.

几种常见配体对金属盐水解过程的影响如下. (1) 有机配体对4种金属盐的水解具有显著抑制, 其中铝盐和铁盐的受影响pH区间及程度大于钛盐和锆盐. (2) 氟化物通过配位作用抑制金属水解, 其中铝盐的水解由于铝氟配合物的形成而受很大影响, 铁盐几乎不受氟化物影响, 而钛盐和锆盐仅在酸性条件下受明显抑制. (3) 正磷酸盐对铝盐和铁盐的水解抑制能力远强于对钛盐的抑制; 在较宽的pH范围内均可生成$Zr_3(PO_4)_4$, 但无$TiOHPO_4$沉淀生成. (4) 弱配体硫酸盐对金属水解过程影响最小. 因此, 在混凝过程中可以通过复配使用来发挥各自优势, 弥补短板.

在低温低浊水/酸性废水处理、深度除氟以及混凝-膜滤等工艺流程中, 以钛盐和锆盐作为替代混凝剂, 有望解决铝盐和铁盐混凝中存在的一些问题, 如水解动力学受限、絮体特性差、残留金属给后续处理单元带来负面影响等. 因此, 近10年来, 钛盐和锆盐混凝剂受到了大量的关注, 大量新型的无机高分子聚钛以及聚锆混凝剂被开发出来. 在由低分子向高分子, 单一到复合的药剂研发中, 需要准确了解金属盐的水解-沉淀过程. 本研究通过对比分析4种典型金属盐的水解-沉淀区域, 深入探讨了金属盐混凝过程中配体的影响, 不但丰富了有关金属盐混凝沉淀的溶液化学, 且为新型混凝剂的开发及应用提供了理论指导.

### 补充材料

本文的补充材料见网络版http://chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

### 参考文献


1 Duan J, Gregory J. *Adv Colloid Interface Sci*, 2003, 100-102: 475–502
2 Rajala K, Grönfors O, Hesampour M, Mikola A. *Water Res*, 2020, 183: 116045
3 Skaf DW, Punzi VL, Rolle JT, Kleinberg KA. *Chem Eng J*, 2021, 386: 123807
4 Gan Y, Li J, Zhang L, Wu B, Huang W, Li H, Zhang S. *Chem Eng J*, 2020, 406: 126837
5 Gan Y, Wang X, Zhang L, Wu B, Zhang G, Zhang S. *Chemosphere*, 2019, 218: 860–868
6 Tang HX. *Inorganic Polymer Flocculation Theory and Flocculants*. Beijing: China Architecture & Building Press, 2006 (in Chinese) [汤鸿宵. 无机高分子絮凝理论与絮凝剂. 北京: 中国建筑工业出版社, 2006]
7 Brown PL, Ekberg C. *Hydrolysis of Metal Ions*. New York: John Wiley & Sons, 2016
8 Ratnaweera H. *Multidisciplinary Advances in Efficient Separation Processes*. Washington: American Chemical Society, 2020
9 Tchobanoglous G. *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery*. 5th ed. New York: McGraw-Hill, 2014
10 Yu WZ, Gregory J, Graham N. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 1828–1833
11 Liang L, Yu WZ, Xu L. *Acta Sci Circum*, 2013, 33: 2428–2431 (in Chinese) [梁亮, 俞文正, 徐磊. 环境科学学报, 2013, 33: 2428–2431]
12 Einaga H, Komatsu Y. *J Inorg Nucl Chem*, 1981, 43: 2443–2448
13 ciavatta L, Ferri D, Riccio G. *Polyhedron*, 1985, 4: 15–22
14 Buettner KM, Valentine AM. *Chem Rev*, 2012, 112: 1863–1881
15 Speight JG. *Lange's Handbook of Chemistry*. 16th ed. New York: McGraw-Hill, 2005
16 Lagno F, Demopoulos GP. *Environ Tech*, 2006, 27: 1217–1224
17 Smith RM, Martell AE. *Critical Stability Constants Inorganic Complexes*. New York: Plenum Press, 1976
18 Goldstein G. *Anal Chem*, 1964, 36: 243–244

19 Pichavant A, Provost E, Fürst W, Hochepied JF. *J Chem Thermodyn*, 2019, 131: 184–191
20 McCleverty JA, Meyer TJ. *Comprehensive Coordination Chemistry II: from Biology to Nanotechnology*. Amsterdam: Elsevier Pergamon, 2004
21 Jarvis P, Sharp E, Pidou M, Molinder R, Parsons SA, Jefferson B. *Water Res*, 2012, 46: 4179–4187
22 Wang X, Gan Y, Guo S, Ma X, Xu M, Zhang S. *Water Res*, 2018, 132: 350–360
23 Gonçalves BR, Machado AEH, Trovó AG. *J Cleaner Prod*, 2017, 142: 1918–1921
24 Deng L, Ngo HH, Guo W, Zhang H. *Water Res*, 2019, 157: 155–166
25 Ohno K, Matsui Y, Itoh M, Oguchi Y, Kondo T, Konno Y, Matsushita T, Magara Y. *Desalination*, 2010, 254: 17–22
26 Lin D, Bai L, Gan Z, Zhao J, Li G, Aminabhavi TM, Liang H. *Water Res*, 2020, 175: 115695
27 Yeoman S, Stephenson T, Lester JN, Perry R. *Environ Pollut*, 1988, 49: 183–233
28 Liu YJ, Xu H, Jiao RY, Duan SX, Wang DS, Duan JM, Yang Y, Liu N. *China Water Wastewater*, 2019, 5: 55–59 (in Chinese) [刘艳静, 徐慧, 焦茹媛, 段淑璇, 王东升, 段晋明, 杨杨, 刘娜. 中国给水排水, 2019, 5: 55–59]

# Analysis of key factors in the coagulation of metal salts based on the calculation of hydrolysis-precipitation distribution

Yonghai Gan, Li Zhang, Bingdang Wu, Hongcen Zheng, Shujuan Zhang*

*State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China*
**Corresponding author (email: sjzhang@nju.edu.cn)*

**Abstract:** Hydrolysis and precipitation are the key processes that determine the coagulation performance of inorganic metal salts. The valence and concentration of metal salts, ligands, and solution pH all influence the coagulation performance. In order to get a full picture on the pros and cons of various inorganic metal salts as coagulants, this paper conducted thermodynamic equilibrium calculations and coagulation experiments to analyze and verify the hydrolysis-precipitation areas and speciation of four inorganic metal salts (aluminum, iron, titanium, and zirconium) in the absence and presence of ligands. In addition, the contributions of polynuclear hydrolysates in the hydrolysis and precipitation of the four metal ions were quantitatively described. Furthermore, the underlying mechanisms of the effects of common aquatic ligands on coagulation performance were discussed from the perspective of solution chemistry. The above results provide a theoretical basis for the development and application of inorganic metal salt coagulants, and are of great significance for understanding the coagulation performance and mechanisms accurately.

**Keywords:** aluminum salt, ferric salt, titanium salt, zirconium salt, coagulation, ligand, water treatment

**doi:** 10.1360/SSC-2020-0221