

不同铝聚合形态对聚合铝混凝效果的影响

郑蓓^{1,2}, 李涛¹, 葛小鹏^{1*}, 林进², 王东升¹

(1. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 饮用水科学与工程中心, 北京 100085; 2. 河北师范大学化学与材料科学学院, 石家庄 050016)

摘要:通过氯化铝(铝单体或初聚物形态 Al_a)、高 Al_b 含量聚合铝(中等聚合形态 Al_b)、高 Al_c 含量聚合铝(铝溶胶等高聚合形态 Al_c)和工业 PACl(不同聚合度铝的混合形态 Al_{abc})对某水厂沉后水实际水样进行烧杯混凝实验, 依据絮体生长状况、浊度、 UV_{254} 、颗粒数和过滤指数等参数综合评价不同铝形态的混凝作用效果, 从而得出铝的最佳混凝形态。结果表明, 高 Al_b 含量聚合铝对浊度去除较好; 而高 Al_c 含量聚合铝对于颗粒物和 UV_{254} 的去除效果更佳。

关键词:混凝; 铝聚合形态; 颗粒物去除; 过滤指数

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)08-1813-06

Comparative Study on the Coagulation of PACl with Different Contents of Aluminum Polymeric Species

ZHENG Bei^{1,2}, LI Tao¹, GE Xiao-peng¹, LIN Jin², WANG Dong-sheng¹

(1. Drinking Water Science and Engineering Center, State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. College of Chemistry and Material Science, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016, China)

Abstract: Based on the Ferron assay of aluminum species, jar test and filterability index, four types of PACl products of Al_a , Al_b , Al_c , and Al_{abc} are investigated on raw water samples from settling tank of water plant, which denote the different dominant aluminum species of $AlCl_3$ for monomer or oligomer, PACl with high Al_{13} contents for mediate polymer of Al_b , PACl with high Al_c contents for aluminum high polymer or $Al(OH)_3$ sol, and industrial PACl for the mixed aluminum polymeric species with variety of alkalinity of Al_a , Al_b and Al_c , respectively. Multiple parameters including the residual turbidity, UV_{254} , particles removal, filterability index as well as the floc formation kinetics are monitored to make a comprehensive evaluation of their coagulation and settling-filtration performance. It indicates that PACl with high Al_b contents demonstrate their predominant ability in the turbidity removal, whereas PACl with high Al_c contents prefer to cutting down the particles and UV_{254} .

Key words: coagulation; aluminum polymeric species; particle removal; filterability index

混凝过程是工业废水和生活污水处理中最基本也是极为重要的操作单元^[1,2], 而絮凝剂作为混凝过程中的关键环节对处理后水质好坏发挥着重要作用和影响。无机高分子絮凝剂由于具有投加量少、净化效率高、成本低等优点^[3~5], 已成为许多国家普遍使用的主要絮凝剂。其中, 聚合铝作为一种新型高效混凝药剂近年来发展很快, 并在水处理混凝领域得到了广泛的应用^[6,7]。与传统药剂相比, 它具有用量少、成本低、净化水质优、使用方便等一系列特点^[8,9], 在某些情况下它甚至比聚合硫酸铁^[10,11]还具有更宽的水质适应范围和混凝沉降效果, 目前正迅速取代传统铝盐水处理药剂^[12,13], 而发展成为水处理行业的一种主流药剂。由于不同制备工艺及来源的聚合铝溶液中, 铝的聚合形态及其分布也不尽相同, 应用性能也会有很大差异。因 OH^- 离子的架桥作用, 聚合氯化铝(PACl)不同于一般的传统无机低分子混凝剂, 其分子结构不是晶体而是无定形体, 组

成和结构复杂多变, 因对混凝沉淀效果的影响因素较多^[14]。目前, Al-Ferron 逐时络合比色法已成为研究聚合铝混凝剂形态结构的一种重要手段^[15,16]。根据该方法, 可将溶液中 Al 的水解聚合形态分为 3 类^[17], 即 Al_a : 包括单体及初聚物 (Al_{1-3}); Al_b : 包括低聚物 (Al_{6-8}) 和中等聚合物 (Al_{13}) 即二维片状或笼状聚合形态; Al_c : 包括高聚物 (nAl_{13} 等) 和溶胶态 ($[Al(OH)_3]_n$ 即三羟化铝溶液或凝胶^[18,19]。

国内外学者对铝的水解聚合形态进行了大量基础理论研究, 相当多的研究者认为 Al_b 或 Al_{13} 是混凝效果优劣的衡量指标^[20,21]。因此, 混凝剂制备工艺中应当确保获得最大的 Al_b 或 Al_{13} 含量。但另有

收稿日期: 2009-10-29; 修订日期: 2010-01-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(20677073, 50678167, 50908224)

作者简介: 郑蓓(1981~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水处理吸附絮凝工艺, E-mail: zbdobo@126.com

* 通讯联系人, E-mail: xpge@rcees.ac.cn

研究者通过研究发现,混凝效果与 Al_b 含量并没有明显的正相关关系,工业产品的质量控制在追求目标应当尽量提高 Al_c 含量^[22].

针对上述 2 种不同观点,本实验首先采用 Al -Ferron 逐时络合比色法对 4 种药剂中铝的水解聚合形态进行了分析^[23],然后选用低浊水体进行烧杯实验,依据絮体生长情况、浊度和颗粒数变化以及过滤指数等指标来研究探讨混凝过程中不同形态铝的作用机制,从而实现混凝过程的优化,达到最佳的分离效果.

1 材料与方法

1.1 实验水样和药剂

原水取自于北京市某水厂沉后水,其浊度为 1.0 NTU, UV_{254} 为 0.022 3. 4 种药剂中不同铝形态的 Ferron 逐时络合比色分析结果见表 1.

表 1 4 种药剂中不同铝形态的 Ferron 逐时络合比色分析结果/%
Table 1 Results for the Ferron assay of aluminum species in the four types of coagulants/%

药剂名称	Al_a	Al_b	Al_c
氯化铝	90.0	5.7	4.3
高 Al_b 含量聚合铝	7.0	89.8	3.2
高 Al_c 含量聚合铝	2.6	9.5	87.9
工业 PACl	34.4	16.6	49.0

1.2 实验仪器和方法

实验中采用 TA6-1 程控六联混凝搅拌机(武汉恒岭科技有限公司)进行烧杯混凝实验;4 种不同含量 Al 形态~ 的聚合氯化铝(PAC)总铝浓度均为 0.1 mol/L,各自投加量分别为 0.02、0.04、0.06、0.08、0.1 和 0.12 mmol/L;采用的混凝条件为:250 r/min 搅拌 30 s;加药,200 r/min 搅拌 1 min;然后 40 r/min 慢搅 10 min;最后,静置沉淀 30 min. 在混凝实验过程中,参考文献[24]报道的实验装置和方法,采用激光粒度分析仪(Mastersize2000, Malvern, 英国)在线观测絮体粒径成长过程. 混凝实验结束后,对上清液进行取样分析,用浊度仪(Turbidimeter 2100N, HACH, 美国)和颗粒计数仪(IBR, Verscount, 美国)分别测定上清液中剩余浊度和颗粒数,并采用自制的过滤性能评价装置(见图 1),按以下公式计算过滤指数(filterability index, FI):

$$\text{FI} = \frac{H \cdot C}{V \cdot C_0 \cdot t} \tag{1}$$

式中, H 为水头损失(cm), C 为滤后水浊度(NTU), C_0 为待滤水浊度(NTU), V 为水的过滤速率(cm/min), t 为过滤时间(min).

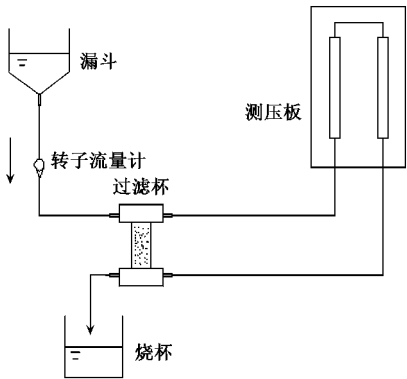


图 1 过滤性能评价装置示意
Fig.1 Schematic of apparatus for the filterability assessment

取 500 mL 的待过滤水样倒入漏斗内,经流量计进入过滤杯,通过粒径为 0.6 ~ 1.2 mm 的石英砂滤层后流出.通过流量计调节,控制出水流速恒定为 125 mL/min(模拟滤速为 10.45 m/h).过滤杯上下均安装有测压管,测压管直接与标尺相连,通过标尺能够读出过滤前后水的压差,即过滤时的水头损失,并用浊度仪测定进出水的浊度.根据公式(1),计算各实验条件下的过滤指数.一般来说,过滤指数越小,待滤水的可过滤性能越好;反之,过滤指数高则表明面待滤水的过滤性能较差^[25].

2 结果与分析

2.1 浊度的去除

由图 2 可以看出,投加氯化铝时浊度去除情况最差,原因是由于氯化铝中主要成分是 Al_a ,而 Al_a 颗粒比较小,以络合为主,所以不足以使水体中的颗粒物脱稳沉降下来.高 Al_b 含量的聚合铝对浊度的去除情况最佳,投药量为 0.08 mmol/L 时浊度降为 0.2

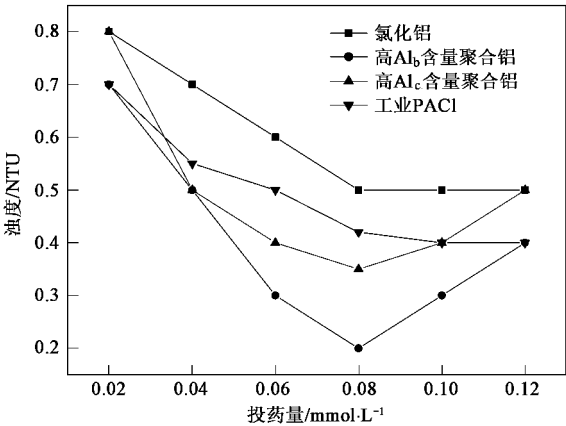


图 2 不同铝形态组成的混凝药剂对浊度的去除情况
Fig.2 Turbidity removal of the four types of coagulants with different contents of predominant aluminum species

NTU,是4种药剂中的最低值.原因是由于 Al_b 带有较多的正电荷,具有较强的电中和能力,以电中和为主,能有效地使水体中的颗粒物脱稳形成絮体沉淀下来,但是在过量的情况下容易使絮体复稳,影响其混凝效果,所以当继续增大投药量时浊度又开始回升.结合表1和图2发现,工业PACl中 Al_b 形态的

含量要高于高 Al_c 含量聚合铝中的 Al_b 含量,但是,工业PACl的除浊效果却较低.原因是由于同为 Al_b 但其中成分不同(如表2),工业PACl中 Al_b 成分的活性物质较少,而高含量 Al_c 的聚合铝中 Al_b 的成分以活性较高的 Al_{13} 为主,所以导致高含量 Al_c 的聚合铝除浊能力要好于工业PACl.

表2 羟基铝的化合态分类^[26]

Table 2 Classification of hydroxylaluminum polymeric species

形态	化合态				
单核物 } Al_a	Al^{3+}	$Al(OH)^{2+}$	$Al(OH)_2^+$	$Al(OH)_4^-$	
初聚物 }	$Al_2(OH)_2^{4+}$	$Al_2(OH)_5^+$	$Al_3(OH)_8^+$	$Al_3(OH)_4^{5+}$	
低聚物 } Al_b	$Al_6(OH)_{12}^{6+}$	$Al_6(OH)_{15}^{3+}$	$Al_7(OH)_{16}^{5+}$	$Al_8(OH)_{20}^{4+}$	
中聚物 }	$Al_{13}(OH)_{32}^{7+}$	$Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$	$(Al_{13})_n$		
高聚物 } Al_c	$Al_{15}(OH)_{36}^{9+}$	$Al_{30} \dots Al_x(OH)_y^{(3x-y)+}$			
微晶粒 }	溶胶				
沉淀物 }	$[Al(OH)_3]_n^0$				

2.2 UV_{254} 的去除

由图3可以看出,高 Al_b 含量聚合铝和高 Al_c 含量聚合铝对 UV_{254} 的去除效果明显高于其他2种药剂,高 Al_c 含量聚合铝效果好于高 Al_b 含量聚合铝.原因是由于 Al_c 具有较大的粒度,表面局部带有强电性,具有较强的吸附架桥能力,能吸附水体中的颗粒态有机物和溶解性有机物形成较大的絮体便于沉淀去除.

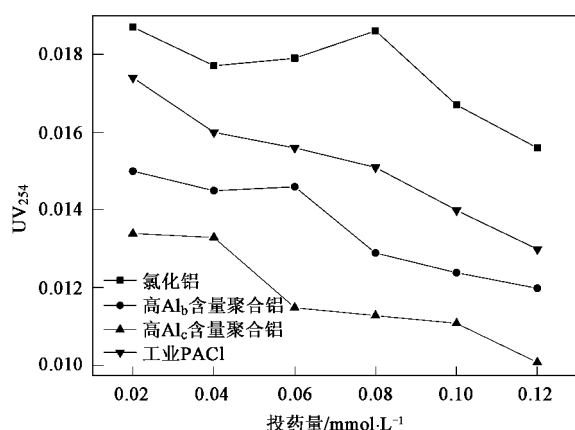
图3 不同铝形态组成的混凝药剂对 UV_{254} 的去除情况

Fig. 3 UV_{254} removal of the four types of coagulants with different contents of predominant aluminum species

2.3 颗粒物的去除情况

一般来说,在水处理中 $2 \sim 5 \mu m$ 的颗粒数需要特别关注.这一范围的颗粒比较容易穿透滤层,而隐孢子虫和贾第氏虫的粒径往往处于该范围.因此,提高对 $2 \sim 5 \mu m$ 颗粒物的去除,可以有效地防范“两

虫”的风险.

由图4可以看出,投加高 Al_c 含量聚合铝的沉后水颗粒物浓度最低,6个投药量下均小于1000个/ mL .随着投药量的增加,沉后水颗粒物浓度不断减小,而当投药量 $>0.08 mmol/L$ 时,颗粒物浓度又开始增加.原因是由于药剂投加量过大,导致本已脱稳的颗粒复稳引起.

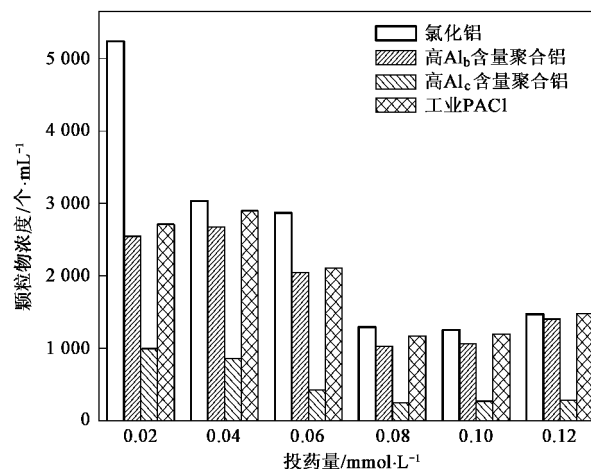
图4 不同铝形态组成的混凝药剂对 $<10 \mu m$ 的颗粒物去除情况

Fig. 4 Removal of particles with the diameter smaller than $10 \mu m$ by the four types of coagulants with different contents of predominant aluminum species

2.4 沉后水的过滤性能

从图5和图6表示的沉后水在过滤时的水头损失和过滤指数结果可以看出,随着投药量的增大,

水头损失有减小的趋势,在 0.08 mmol/L 时水头损失处于最低值.但投药量从 0.1 mmol/L 开始又有所增大,其原因可能是由于絮体破碎导致滤料堵塞所致.由于投加高 Al_6 含量聚合铝后的沉后水中颗粒数较少,对滤料的堵塞程度较小,因此该条件下的水头损失是 4 种药剂中最小的.图 6 反映出的变化趋势与图 5 大致相似.由于投加高 Al_6 含量聚合铝的沉后水浊度较低,水头损失较小,所以过滤指数较小,沉后水的过滤性能较佳.

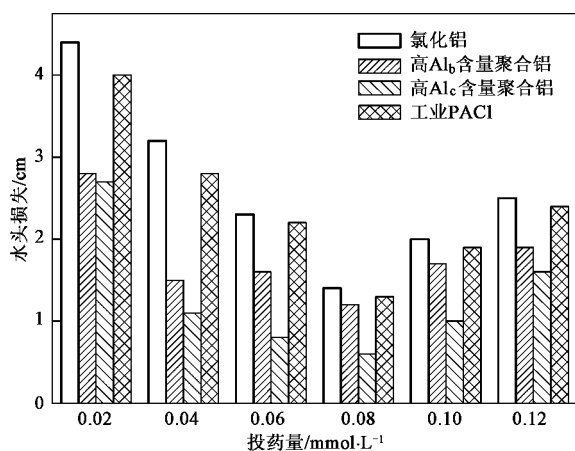


图 5 不同铝形态组成的混凝药剂在不同投加量下的水头损失比较

Fig. 5 Comparison of the head loss at the different dosage of the four types of coagulants with different contents of predominant aluminum species

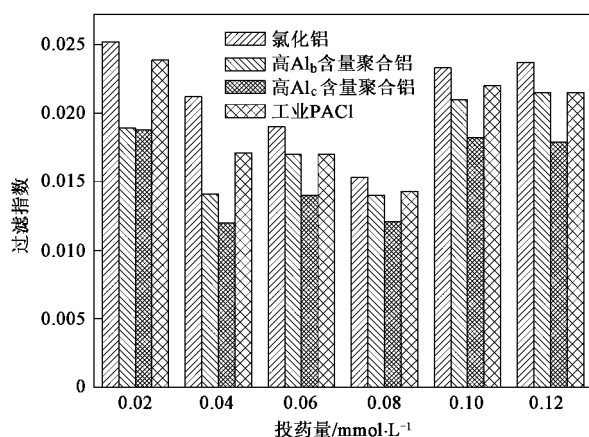


图 6 不同铝形态组成的混凝药剂对应的沉后水过滤指数

Fig. 6 Filterability indices of the settled water coagulated by the four types of coagulants with different contents of predominant aluminum species

2.5 不同铝形态组成混凝药剂的絮体形成动力学

絮体平均粒径的大小在某种程度上决定了絮体

的沉降性能.从图 2 ~ 图 5 可以看出,投药量在 0.08 mmol/L 时,对浊度、有机物和颗粒物的去除效果均较好.因此,不改变混凝条件,在此投药量下利用 Mastersizer 2000 在线测定絮体粒径的生长变化情况.实验结果表明,随着时间的变化,絮体形成过程中平均粒径不断增大,但并不是无限制地增大,而是增大到一定程度絮体将处于一个相对稳定状态.不同铝形态 ~ 的混凝剂,其絮体成长的快慢及最大粒径分布也有所不同.

由图 7 和图 8 可以看出,投加 Al_6 含量较高药剂的水体中絮体生长较快,且很快就趋于稳定.在 280 s 时絮体结构基本不发生变化,此刻絮体平均粒径为 388.7 μm ,这表明 Al_6 具有强的电中和能力和快速的絮凝反应动力学;而投加 Al_3 含量较高药剂的水体中絮体生长得最慢.大约在 480 s 时才趋于稳定,此时的平均粒径为 380.5 μm ;投加 Al_6 含量较高药剂的水体中大约在 400 s 时絮体粒径不再变化,此刻的平均粒径为 278.6 μm ;投加工业 PACl 的水体中大约在 320 s 时絮体停止生长,此时絮体的平均粒径为 325.3 μm .由上述数据可以看出, Al_6 含量高的药剂能很快形成絮体并且形成的絮体粒径较大;投加 Al_3 含量较高药剂形成的絮体粒径仅次于 Al_6 含量高的药剂但絮体生长缓慢,部分絮体在实际混凝处理过程中有可能来不及充分长大就被处理掉了; Al_6 含量较高药剂所形成的絮体虽然是 4 种药剂中最小的,但形成时间较快,仅次于 Al_6 含量较高的混凝药剂,且 Al_6 含量较高药剂由于分子量大,形成的絮体结构比较密实,从而导致其沉降过滤性能较好,因此取得了较好的混凝效果.图 8 结果也表明

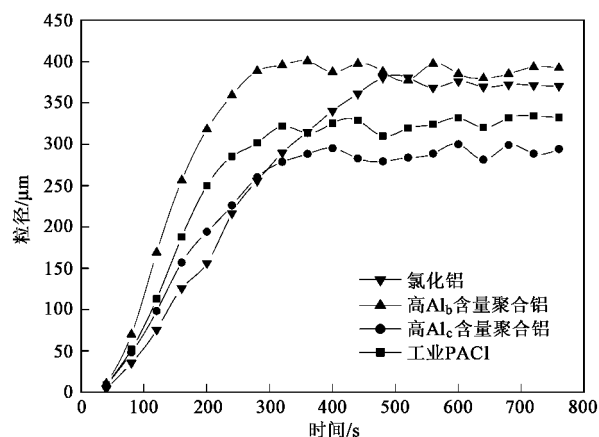


图 7 不同铝形态组成的混凝药剂的絮体形成情况比较

Fig. 7 Comparison of the floc formation kinetics of the four types of coagulants with different contents of predominant aluminum species

了4种药剂所形成絮体粒径大小顺序为:高 Al_b 含量聚合铝 > 氯化铝 > 工业 PACl > 高 Al_c 含量聚合铝。

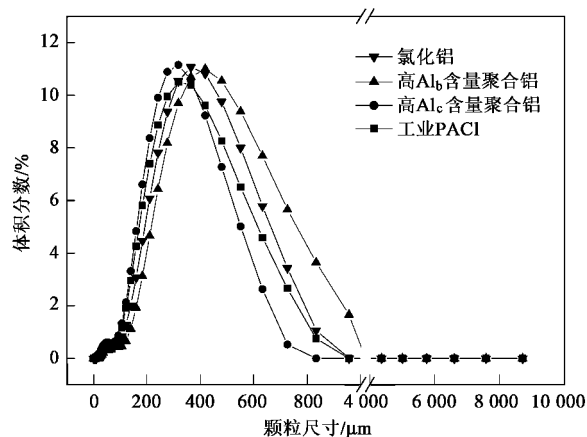


图8 不同铝形态药剂所形成絮体的粒径分布

Fig.8 Particle size distribution of flocs by the four types of coagulants with different contents of predominant aluminum species

3 讨论

水体中浊度、 UV_{254} 和沉后水颗粒物浓度的去除效果受聚合铝形态及其组成的影响较大,而铝的形态在混凝过程中并不是一成不变的,会不断地水解、聚合,转化为其他形态,并不完全取决于絮凝剂混凝前的状态 $\sim$ 。 UV_{254} 的去除机制以吸附及电中和为主,其去除效果与 Al_c 含量紧密相关,虽然 Al_b 具有较强的电中和能力但是其形成的絮体沉降性能不理想,直接导致 UV_{254} 的去除能力低下。 PACl 中的 Al_c 成分可以由 Al_{13} 转化得到,也可由 $Al(OH)_3$ 转化得到,前者得到的聚集体有较高的活性,后者活性较差。因此工业 PACl 中虽然 Al_c 含量比较高,但由于活性差导致对 UV_{254} 的去除效果不理想;浊度的去除与电中和、吸附架桥有关,其去除效果与 Al_b 和 Al_c 都有关联。 Al_b 较强的电中和能力使其快速脱稳,发生黏附架桥作用,形成较大的絮体而沉降分离;而 Al_c 形成的絮体 $\uparrow$ 粒径较小,但是密实程度较高,具有较好沉降性能,因此,对浊度去除能力也较强。工业 PACl 中, Al_b 和 Al_c 含量处于中等程度,但由于 Al_b 和 Al_c 的含量仍较低,不足以使絮体很好地沉降下来,因而实际表现出来的混凝效果并不理想。

4 结论

(1) 高 Al_b 含量聚合铝所形成的絮体成长速度

快,但形成的絮体致密性差,不易沉降;高 Al_c 含量聚合铝所形成的絮体成长速度缓慢,但是形成的絮体密实,沉降性能好。

(2) Al_b 带有较多正电荷,具有较强的电中和能力,能有效地使水体中的颗粒物脱稳形成絮体沉淀下来,因此高 Al_b 含量聚合铝对浊度具有很强的去除能力。

(3) Al_c 具有较大的粒度,吸附架桥能力很强,能吸附水体颗粒态有机物和溶解性有机物并形成较大的絮体便于沉淀去除,因此高 Al_c 含量聚合铝对 UV_{254} 和颗粒物有很强的去除能力。

参考文献:

- [1] Holmstrom K, Rnberg U, Sbigner A. Temporal trends of PFDS and PFOA in guillemot eggs from the Baltic Sea, 1968-2003 [J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(1): 80-84.
- [2] Moody C A, Martin C W, Kwan W C, et al. Monitoring perfluorinated surfactants in biota and surface water samplers following an accidental release of fire fighting foam into Etobicoke Creek [J]. Environ Sci Technol, 2003, 36(4): 545-551.
- [3] Dempsey B A, Omelia C A. Polyaluminum chloride and alum coagulation of clay fluvic acid suspensions [J]. J Am Water Works Ass, 1985, 3: 74-77.
- [4] Janssens J G. Theoretical analysis and practical application of the kinetic model of flocculation in the interpretation of jar tests [J]. Aqua, 1987, 2: 91-95.
- [5] Scriven R J. The impact of physico-chemical water treatment on a novel flotation/filtration process [J]. Water Sci Technol, 1999, 39(10/11): 211-215.
- [6] 汤鸿霄. 无机高分子絮凝剂的基础研究 [J]. 环境化学, 1990, 8(3): 1-12.
- [7] 栾兆坤, 汤鸿霄. 聚合铝形态分布特征及转化规律 [J]. 环境科学学报, 1988, 8(2): 146-155.
- [8] 马小鸥, 康思琦, 刘小军, 等. 含硼聚硅酸硫酸铁混凝剂的制备及性能研究 [J]. 现代化工, 2000, 20(11): 42-46.
- [9] 贾志谦, 何菲, 刘忠洲. 聚合氯化铝形态分布分析和控制研究进展 [J]. 化学研究与应用, 2004, 16(2): 149-154.
- [10] 李明玉, 唐启红, 刘国光. 无机高分子聚合铁盐类混凝剂制备方法评述 [J]. 化学研究, 2002, 13(4): 52-59.
- [11] 李明玉, 唐启红, 张顺利. 无机高分子混凝剂聚合铁研究开发进展 [J]. 工业水处理, 2000, 20(6): 1-3.
- [12] Delgado S, Diaz F, Garcia D, et al. Behaviors of inorganic coagulants in second effluent from a conventional wastewater treatment plant [J]. Filtr Separat, 2003, 40(9): 42-46.
- [13] 赵艳, 张冰如, 李霞, 等. 聚合氯化铝的盐基度与水解形态 [J]. 应用化学, 2004, 21(2): 212-214.
- [14] 李凯, 李润生, 宁寻安. 不同聚合氯化铝系列的水解聚合形态研究 [J]. 中国给水排水, 2003, 19(10): 55-57.
- [15] Parker D R. Identification and quantification of the " Al_{13} " tridecameric polycation using ferron [J]. Environ Sci Technol,

- 1992, **26**(5):908-914.
- [16] Hsu P A, Cao D. Effects of acidity and hydroxylamine on the determination of aluminum with Ferron [J]. Soil Sci, 1991, **152**(3):210-219.
- [17] Bertran R, Gessner W. Characterization of Al species in basic aluminum chloride flocculants by means of ferron method and Al-27 nuclear magnetic resonance [J]. Acta Hydrochimica et Hydrobiologica, 1994, **22**(6):265-269.
- [18] Stephen J D. Characterization of amorphous aluminum hydroxide by the Ferron method [J]. Environ Sci Technol, 1994, **28**:1950-1958.
- [19] 曲久辉, 刘会娟, 雷鹏举, 等. 电解法制备 PAC 在水处理中的应用研究[J]. 中国给水排水, 2001, **17**(5):16-19.
- [20] Masion A, Vilg -Ritter A, Rose J, *et al.* Cougulation-Flocculation of Natrual Organic and Structure of the Aggregates [J]. Environ Sci Technol, 2000, **34**(15):3242-3246.
- [21] Chakraborti R K, Atkinson J F, Van Benschoten J E. Characterization of alum flocc by image analysis [J]. Environ Sci Technol, 2000, **34**(18):3969-3976.
- [22] 宁寻安, 李润生, 温琰茂. 工业聚合铝的形态分布及混凝效果 [J]. 环境化学, 2006, **25**(6):739-741.
- [23] Akitt J W, Greenwood W N, Khandelwal B L. ²⁷Al NMR Studies of the Hydrolysis and Polymerization of the Hexa-Aquo-Aluminum (III) Cation [M]. J Chem Soc Dalton Trans, 1972, (2):604-610.
- [24] 余剑锋, 王东升, 叶长青, 等. 利用小角度激光光散射研究阳离子有机高分子絮凝剂的絮体粒径和絮体结构 [J]. 环境科学学报, 2007, **27**(5):770-774.
- [25] Dentel S K, Bober T A, Shetty P W, *et al.* Determining optimum filtration aid dose, AWWA RF procedures manual for selection of coagulant, filtration and sludge conditioning aids in water treatment [R]. 1986. 77-93.
- [26] 汤鸿霄. 无机高分子絮凝理论与絮凝剂 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2006. 42-43.