

叶长青,徐绪铮,王东升.复合聚硅铝三十絮凝剂的混凝性能研究[J].环境科学与技术,2012,35(3):47-50.Ye Chang-qing,Xu Xu-zheng,Wang Dong-sheng.Coagulation performance of flocculants composed of polysilic acid and Al_{30} [J].Environmental Science & Technology,2012,35(3):47-50.

复合聚硅铝三十絮凝剂的混凝性能研究

叶长青^{1,2}, 徐绪铮³, 王东升³

(1.南通大学公共卫生学院,江苏 南通 226019; 2.中国科学院烟台海岸带研究所,山东 烟台 264003;
3.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,北京 100085)

摘要 制备了一种新型的复合聚硅铝三十($PSiAl_{30}$)类絮凝剂,与常规聚合氯化铝 PAC(以 Al_{13} 为主)和 Al_{30} 絮凝剂作对比,通过烧杯混凝实验,考察了其腐殖酸-高岭土悬浊液的混凝效果。结果表明,复合硅的 $PSiAl_{30}$ 系列既有 Al_{30} 的电中和能力,又起吸附架桥作用。 $PSiAl_{30}$ 絮凝剂对水体酸碱度影响小,可适用于低碱度水体。弱碱性范围内,硅/铝比为 0.05 的 $PSiAl_{30}$ 有最高的 TOC 去除率,最低的投药量,并能显著提高对非芳烃类的去除能力。

关键词 Al_{30} ; Si; 复合絮凝剂; 混凝; 腐殖酸; 高岭土

中图分类号: X132 文献标志码: A doi:10.3969/j.issn.1003-6504.2012.03.011 文章编号: 1003-6504(2012)03-0047-04

Coagulation Performance of Flocculants Composed of Polysilic Acid and Al_{30}

YE Chang-qing^{1,2}, XU Xu-zheng³, WANG Dong-sheng³

(1.School of Public Health, Nantong University, Nantong 226019, China;
2.Yantai Research Institute of Coastal Zone, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China;
3.State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Centre for Eco-environmental Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: A new type of flocculant composed of polysilic acid and Al_{30} ($PSiAl_{30}$) was synthesized. Comparing with Al_{30} and traditional PAC dominated by Al_{13} , its performance on coagulation of humic kaoline suspension was studied. Results showed that the composites may exert both charge neutralization as Al_{30} and bridge absorption as polysilic acid. $PSiAl_{30}$ is more adaptable for application in aquatic system with low alkalinity since it less affects pH of suspension. $PSiAl_{30}$ with Si/Al molar ratio of 0.05 is optimal in coagulation for the highest TOC removal, lowest dosage and improving the removal of non-aroma matters in humic acid significantly.

Key words: Al_{30} ; Si; composite flocculants; coagulation; humic acid; kaoline

聚合氯化铝(PAC)是目前使用最为广泛的铝系无机高分子絮凝剂,其中经过预制形成的 Al_{13} 具有较高的电荷和一定的聚集状态,在聚合氯化铝的混凝过程中发挥特殊作用,一般被认为是聚合氯化铝混凝的最优形态^[1-3],而且 Al_{13} 形态水解稳定好^[4]。近年来随着分析技术的提高,一种比 Al_{13} 更为大型的新型铝聚合体 Al_{30} 形态得以发现^[5],其结构由两个 $\delta-Al_{13}$ 通过四个六配位的铝氧八面体联接而成,带 18 个正电荷。这是迄今为止发现的最大的多铝聚合形态。由于其具有比 Al_{13} 更多的正电荷和更复杂的空间结构,在混凝中也显示出一定的优势^[6-8],关于 Al_{30} 的混凝应用研究仍

处于起步阶段。有研究表明,通过硅的复合可增强铝系絮凝剂的混凝性能^[9-13],因此将 Al_{30} 与硅复合有望开发出一代新型的高效絮凝剂。

本文制备了具有不同硅/铝比的新型聚硅铝三十($PSiAl_{30}$)复合絮凝剂系列,考察其对腐殖酸-高岭土悬浊体系的混凝性能,并与 Al_{30} 、 Al_{13} 絮凝剂的混凝效果进行对比。

1 材料与方法

1.1 絮凝剂制备

PAC- Al_{13} (即 Al_{13}):取一定量 $AlCl_3$ 贮备液于双

层玻璃三颈瓶中,用去离子水稀释至一定浓度,然后按碱化度 2.3 加入 NaOH 贮备液,流量设为 0.5 mL/min,由兰格 BT00-100M 蠕动泵的转速控制,反应温度由循环水浴控制 80 °C,反应过程采用机械强力搅拌。最后 PACl 总铝浓度为 0.2 mol/L。

PACl-Al₃₀ 将 PACl-Al₁₃ 样品置于 95 °C 恒温箱转化反应 36 h 即可,其硅/铝比为 0,故亦记为 P_{Si}Al₃₀-0。

P_{Si}Al_{30-x} 系列絮凝剂:取适量 0.2 mol/L 的硅酸钠溶液,在磁力搅拌条件下,逐步滴加 0.5 mol/L 的 HCl 溶液,控制 pH 在 7.0 左右使产生溶胶,然后按照 Si/Al 摩尔比分别为 0.05 和 0.5,立刻将聚硅酸溶胶与 PAC23 混合并剧烈搅拌使均匀,最后置于 95 °C 恒温箱转化 36 h,分别得到 P_{Si}Al₃₀-1 和 P_{Si}Al₃₀-10。

混凝前,以上 4 种絮凝剂均配成 0.1 mol/L 的浓

度待用,其形态分布见表 1。其中 Al_m 和 Al_{nd} 分别代表 Al 单体(Aluminum monomer)和不可测部分。

表 1 混凝剂的形态分布
Table 1 Species distribution of flocculants

絮凝剂	Si/Al	Al ₃₀	Al ₁₃	Al _m	Al _{nd}
P _{Si} Al ₃₀ -0	0	18.2%	40.9%	3.4%	37.5%
P _{Si} Al ₃₀ -1	0.05	25.7%	42.5%	1.5%	30.3%
P _{Si} Al ₃₀ -10	0.5	21.4%	22.3%	3.7%	52.6%
Al ₁₃	0	0.0%	93.7%	0.0%	6.3%

1.2 烧杯混凝实验

移取一定量的充分分散的高岭土贮备液和腐殖酸贮备液至 2 L 烧杯中,加入去离子水使高岭土浓度为 50 mg/L,腐殖酸浓度为 2 mg/L。然后加入 NaNO₃ 和 NaHCO₃ 调节离子强度和碱度均为 8×10⁻⁴ mol/L,该悬浊液浊度为 75 NTU, zeta 电位为 -25 mV, pH 为 7.8,作为混凝用水样,其水质指标见表 2。

表 2 高岭土-腐殖酸悬浊液的水质
Table 2 Parameters of kaoline-humic acid suspension

指标	高岭土浓度 /mg·L ⁻¹	腐殖酸浓度 /mg·L ⁻¹ (以 TOC 计)	UV ₂₅₄ -	碱度 /mg·L ⁻¹ (以 CaCO ₃ 计)	pH -	浊度 /NTU
值	50	2.0	0.35	80	7.8	75

烧杯混凝实验在专用混凝装置中进行。该装置设有不锈钢方形搅拌桨,尺寸 40 mm×50 mm,并有数字控制系统。悬浊液用量 400 mL,加入药剂后,300 r/min 快速搅拌 1 min,然后在 40 r/min 转速下慢搅 10 min,最后静置沉淀 10 min 后取样测试浊度(Hach, Loveland, Co, USA)、pH(MP220, Mettler Toledo, Switzerland)、TOC(Phoenix 8 000, Tekmar-Dohrmann Co, USA)、UV₂₅₄(UV-Vis 8 500, 上海)等水质指标。并在快搅结束时取样测试 zeta 电位(Zeta Sizer 2 000, Malven Co, UK)。

2 结果与讨论

2.1 电中和能力比较

由图 1(a)所示, Si/Al 摩尔比越高,其 zeta 电位-dose 曲线越位于下方,说明复合硅铝三十(P_{Si}Al₃₀)系列絮凝剂随着 Si/Al 摩尔比的增加,其电中和能力逐渐下降。依 Si/Al 摩尔比升高排序,3 种絮凝剂达到电荷完全中和的零电位点投药量分别为 0.047 mmol/L Al, 0.053 mmol/L Al 和 0.072 mmol/L Al。Al₁₃ 的电中和能力表现复杂,当低投药量下低于所谓的 Al₃₀(即 P_{Si}Al₃₀-0),当体系胶体电荷接近中和(即 zeta 电位在 -5~+5 mV)之际,Al₁₃ 的电中和能力又强于 P_{Si}Al₃₀-0,当体系胶体电荷超过 +5 mV 时,Al₁₃ 的电中和能力又低于 Al₃₀。仅从零电点的投药量来看,Al₁₃ 的零电位点投药量为 0.047 mmol/L Al, 具最高的电中和能力。据此将各药剂的电中和能力排序为 Al₁₃>P_{Si}Al₃₀-0>

P_{Si}Al₃₀-1>P_{Si}Al₃₀-10。这里,不加硅的所谓 Al₃₀ 絮凝剂不及高纯 Al₁₃ 絮凝剂的电中和能力高,导致该现象的原因是絮凝剂的形态分布差异, P_{Si}Al₃₀-0 絮凝剂中高电荷的 Al₃₀ 形态含量不高,约 18%左右(见表 1),而其中的 Al₁₃ 形态又远远低于 PACl 絮凝剂中 Al₁₃ 的含量。

2.2 除油效果比较

由图 1(b)所示,所有絮凝剂的混凝均可达 93% 除油效果,区别在混凝区间大小和起始混凝投药量(混

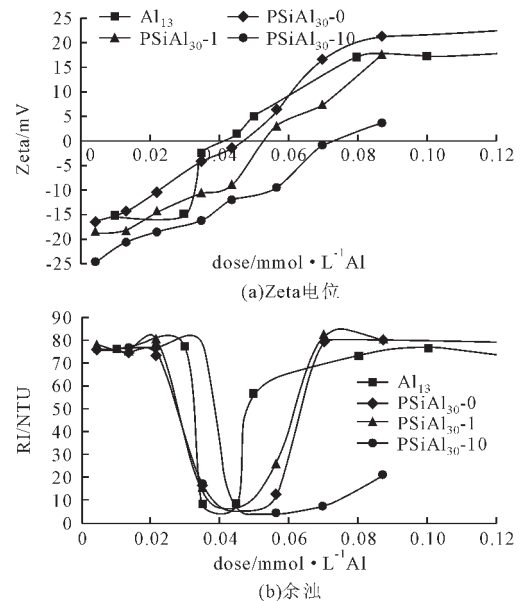


图 1 P_{Si}Al₃₀ 系列絮凝剂混凝后的 zeta 电位和余浊
Fig. 1 Zeta potential and residual turbidity after coagulation of P_{Si}Al₃₀ serials

凝点)出现的位置。PSiAl₃₀-0 和 PSiAl₃₀-1 的 RT-dose 曲线基本重合,都在 0.04 mmol/L Al 的投药量下达到最高的浊度去除效果,表明较低的 Si/Al 摩尔比对 Al₃₀ 的混凝除浊能力影响较小,但是 PSiAl₃₀-1 的有效混凝区间稍有缩小,PSiAl₃₀-10 的混凝区间显著拓宽,并且有效混凝点的投药量也较大。与 Al₃₀ 系列絮凝剂相比,Al₁₃ 有最窄的混凝区间,而且最佳混凝点与其零电位点重合,说明电中和为其主要混凝作用机理。对高硅含量的絮凝剂 PSiAl₃₀-10,其最佳混凝点出现早于零电点,说明 PSiAl₃₀ 系列中的聚硅酸成分发挥了吸附架桥作用。

2.3 pH 变化

由图 2 所示,少量絮凝剂的投加,使混凝体系 pH 降低,降低幅度依硅含量增加而增大,以上现象由低 pH 组分聚硅酸的引入所致,Al₁₃ 絮凝剂的 pH 降幅也小于 PSiAl₃₀-0,这是因为 Al₁₃ 絮凝剂主要形态为 Al₁₃,没有单体铝,Al₁₃ 形态比较稳定,投入水体后其水解作用不明显,所以 pH 降幅最小。总体上带来 pH 变化程度由弱到强依次是 Al₁₃<PSiAl₃₀-0<PSiAl₃₀-1<PSiAl₃₀-10。但是随着投药量的增加,PSiAl₃₀-0 和 PSiAl₃₀-1 表现特殊,PSiAl₃₀-1 的 pH 增大,在 0.044 mmol/L Al 投药量下出现峰值,高于所有絮凝剂的 pH,然后又开始降低,PSiAl₃₀-0 在超过 0.057 mmol/L Al 投药量时,体系 pH 值显著降低,所有絮凝剂中 PSiAl₃₀-10 的 pH 稳定性最强,这是由于高硅含量絮凝剂有较高的 pH 缓冲能力,在考察的投药量范围,其 pH 值稳定在 7.2~7.4 之间。在各絮凝剂有效混凝区间,Al₁₃ 和 PSiAl₃₀-0 两者的混凝体系的 pH 波动范围为 7.5~

7.6,PSiAl₃₀-1 混凝体系的波动范围为 7.5~7.8。

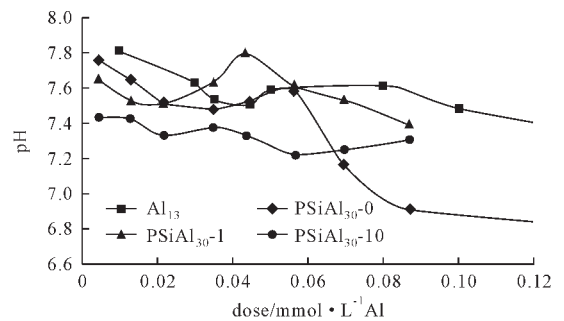


图2 PSiAl₃₀系列絮凝剂混凝后的pH
Fig.2 pH after coagulation of PSiAl₃₀ serials

2.4 去除有机物能力比较

图 3(a)、(b)、(c)分别为混凝体系 TOC、UV₂₅₄ 以及 SUVA 随混凝药剂投药量变化的关系。由图 3(a)所示,PSiAl₃₀-0 和 PSiAl₃₀-1 混凝后体系的 TOC 呈先下降后增加的趋势,且都在相同的投药量下出现谷值。在低投药量情况下,低硅 PSiAl₃₀-1 的 TOC 去除不及未加硅的 PSiAl₃₀-0,但在谷底,低硅含量的 PSiAl₃₀-1 有最佳的 TOC 去除能力,去除率高达 92%,PSiAl₃₀-0 的则只有 78%。Al₁₃ 和高硅 PSiAl₃₀-10 混凝后的 TOC 呈现明显的阶梯型下降态势。两者 TOC 的最佳去除率均为 86%。

UV₂₅₄ 和水体中的有机物量具有很好的相关性。图 3(b)可以看出,Al₁₃ 和 PSiAl₃₀-0 在很低投药量下即可将 UV₂₅₄ 混凝去除 90%,在投药量超过 0.044 mmol/L Al 时,所有药剂的混凝对 UV₂₅₄ 的去除率都大于 90%。因此,可以认为,混凝去除 UV₂₅₄ 的能力高于 TOC 的能力。

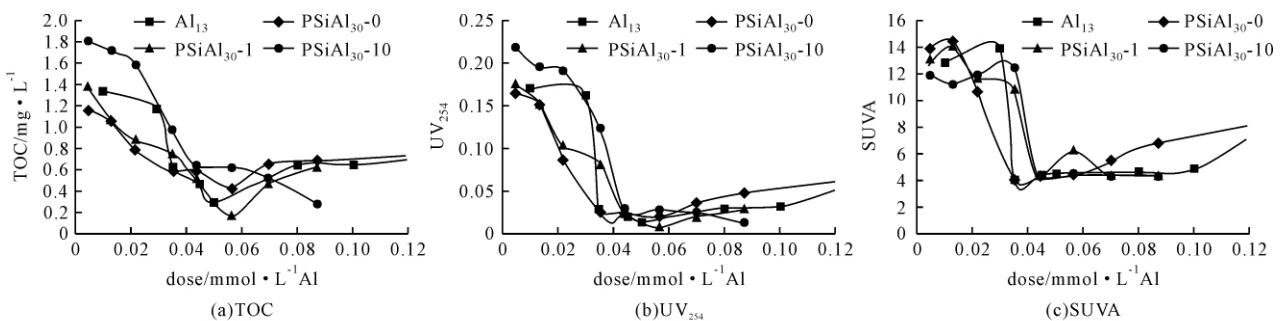


图3 PSiAl₃₀系列絮凝剂混凝去除有机物的比较
Fig.3 Organic matter removal by coagulation of PSiAl₃₀ serials

SUVA 是 UV₂₅₄ 与 TOC 的比值乘以 100 倍的值,可以用来表征水中芳香性有机碳或含共轭不饱和双键有机物的含量在总有机物中所占比例。通过混凝后体系 SUVA 的分析,可以更清楚地看出,混凝用腐殖酸的 SUVA 值很高,说明腐殖酸中不饱和双键有机物的含量很高。经过 Al₁₃ 和 Al₃₀ 混凝后,降低到 4 不再下降,这表明 SUVA 小于 4 时水体中有机物较难通过

混凝工艺去除,这与 Edzwald 研究^[14]发现一致。相对而言,低硅含量的 PSiAl₃₀-1 对非芳香性有机物的去除能力较高。

3 结论

(1)从浊度去除而言,Al₁₃ 的混凝作用机理为电中和作用,复合硅的 PSiAl₃₀ 系列则既有电中和又有吸附架桥作用,达到了混凝剂复配的设计效果。硅的添

加降低了 Al_{30} 的电中和能力,但可增加其吸附架桥作用。 $PSiAl_{30}$ 絮凝剂的有效混凝区宽于 Al_{13} 的混凝区。

(2)复配了硅成分的 $PSiAl_{30}$ 絮凝剂可以有效避免水质 pH 的波动,在低碱度水体应用中有独特优势。

(3)从有机物去除而言,各种絮凝剂的去除与絮凝剂的电中和能力未能有效对应,具体机理还有待进一步的研究。弱碱性范围内, Al_{13} 和 Al_{30} 系列絮凝剂对高 SUVA 的腐殖酸有很好的混凝去除作用,其中添加适量硅的 $PSiAl_{30}$ -1 有最高的去除 TOC 能力,最低的投药量,并且显著提高对非芳烃类的去除能力。

【参考文献】

- [1] 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.
Tang Hong-xiao. Theory of Inorganic Polymer Flocculant and Flocculation[M]. Beijing:China Building Industry Press, 2006.(in Chinese)
- [2] Ye C Q, Wang D S, Shi B Y, et al. Alkalinity effect of coagulation with polyaluminum chlorides: Role of electrostatic patch[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, 294(1-3):163-173.
- [3] Hu C, Liu H, Qu J, et al. Coagulation behavior of aluminum salts in eutrophic water: Significance of Al_{13} species and pH control[J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(1):325-331.
- [4] 初永宝,高宝玉,岳钦艳,等. 聚合氯化铝中 Al_{13} 形态水解稳定性的研究[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(12):29-30.
Chu Yong-bao, Gao Bao-yu, Yue Qin-yan, et al. Hydrolysis stability of Al_{13} species in polyaluminum chloride [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 30(12):29-30.(in Chinese)
- [5] Allouche L, Gerardin C, Loiseau T, et al. Al_{30} : A giant Aluminum polycation[J]. Angew Chem Int Ed, 2000, 39(3):511-514.
- [6] Zhang P, Wu Z, Zhang G, et al. Coagulation characteristics of polyaluminum chlorides PAC- Al_{30} on humic acid removal from water[J]. Separation and Purification Technology, 2008, 63(3):642-647.
- [7] 肖辉煌,张盼月,曾光明,等. 多核聚合形态 Al_{30} 混凝控制水中腐殖酸与残留铝的研究[J]. 安全与环境学报, 2007, 7(4):16-19.
Xiao Hui-huang, Zhang Pan-yue, Zeng Guang-ming, et al. Ways to control humic acid and residual aluminum in water by means of coagulation with polynuclear species Al_{30} [J]. Journal of Safety and Environment, 2007, 7(4):16-19. (in Chinese)
- [8] 叶长青,杨玉环,石健. PACl- Al_{30} 絮凝剂研究现状和展望[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(S1):148-151.
Ye Chang-qing, Yang Yu-huan, Shi Jian. Status and prospects on PACl- Al_{30} flocculant[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 34(S1):148-151.(in Chinese)
- [9] Gao B Y, Yue Q Y, Wang B J, et al. Poly-aluminum-silicate-chloride(PASiC)-A new type of composite inorganic polymer coagulant[J]. Colloids Surf. A: Physicochem Eng Aspects, 2003, 229(1-3):121-127.
- [10] Gao B Y, Yue Q Y, Wang Y. Coagulation performance of polyaluminum silicate chloride(PASiC) for water and wastewater treatment[J]. Separation and Purification Technology, 2007, 56(2):225-230.
- [11] Zouboulis A I, Tzoupanos N D. Polyaluminium silicate chloride -A systematic study for the preparation and application of an efficient coagulant for water or wastewater treatment[J]. J Hazard Mater, 2009, 162(2-3):1379-89.
- [12] Tzoupanos N D, Zouboulis A I, Zhao Y C. The application of novel coagulant reagent (polyaluminium silicate chloride) for the post-treatment of landfill leachates[J]. Chemosphere, 2008, 73(5):729-736.
- [13] 曾玉彬,杨昌柱,濮文虹. 多元复合高分子净水剂的合成与影响因素分析[J]. 环境科学与技术, 2006, 5(5):30-40.
Zeng Yu-bin, Yang Chang-zhu, Pu Wen-hong. Ternary composite-type macromolecule coagulants: synthesis and influencing factors analysis [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 5(5):30-40.(in Chinese)
- [14] Edzwald J K, Van Benschoten J E. Aluminum Coagulation of Natural Organic Matter. in: Chemical Water and Wastewater Treatment[A]. Conference Proceedings of the 4th. Gothenburg Symposium[C]. Spain: Madrid, 1990:341-359.