

## 陶瓷废水高效混凝剂

邝钜炽<sup>1</sup> 张 军<sup>2</sup>

(1. 佛山科学技术学院 化学与化工系, 广东 528000; 2. 佛山市石湾东建陶瓷厂, 广东 528000)

**摘 要:** 本文对壳聚糖与聚丙烯酰胺、聚合氯化铝等在 PH 适应范围、混凝剂或胶态粒子浓度等多方面的实验比较, 表明电位梯度  $|\text{d}|/\text{dC}$  对混凝剂的聚沉能力影响很大, 而壳聚糖以其独特的聚阳离子结构在溶液中具有很高的  $|\text{d}|/\text{dC}$  值, 是一种替代聚丙烯酰胺和聚合氯化铝的极有前途的陶瓷废水混凝处理剂。

**关键词:** 壳聚糖 (CH); 聚丙烯酰胺 (PAM); 聚合氯化铝 (PAC); 混凝; 电位; 聚阳离子

**中图分类号:** TQ174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001 - 9642(2001)02 - 0004 - 03

珠江三角洲的佛山地区现有 300 多家陶瓷厂, 规模较大的也有 100 多家, 建陶产量占全国过半江山, 为促进地方经济发展立下了汗马功劳。然而, 近年来随着社会环保意识的加强, 人们也注意到由于陶瓷生产行业废水(简称陶瓷废水)排放量大, 悬浮物含量高且夹带一定的重金污染物, 不对其进行有效的控制, 对水环境将产生相当大的环境威胁。<sup>[1]</sup>

令人遗憾的是陶瓷废水几乎一概使用简单的  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  等铝盐作所谓加矾处理, 少数尝试使用聚合氯化铝 (PAC)<sup>[2]</sup>、聚丙烯酰胺 (PAM) 加以改善, 因陶瓷粘土不少呈难以沉降的胶体粒子状, 总体效果并不理想, 仍存在处理不彻底, 池底难清淤等缺陷。

本文通过对天然环保型混凝剂——壳聚糖<sup>[3-6]</sup>的深入研究, 以实验事实表明, 壳聚糖作为阳离子型混凝剂, 对陶瓷废水中悬浮粒子有良好混凝作用, 性能明显优于上述传统混凝剂; 且壳聚糖的原料——甲壳素是地球上第二大再生资源, 其中海洋生物的生成量为 10 亿吨以上, 它无毒无害, 可完全生物降解, 参与生态体系的碳和氮源循环, 用其作为混凝剂的污泥可作肥料, 在环境保护方面具有广阔的应用前景。

### 1. 实验部分

#### 1.1 实验药品和仪器

实验药品: 壳聚糖 (CH)、阴离子型聚丙烯酰胺 (PAM)、聚合氯化铝 (PAC) 均为分析纯, 而原料蒙脱土、高岭土为工业原料, 河底淤泥取自天然; 主要仪器: DBJ - 621 定时变速搅拌器, PHS - 2 型酸度计, 722 型分光光度计, DXD - 1 型电泳仪。

#### 1.2 混凝效果实验评价方法

实验水样的配置方法为: 准确称取已干燥恒重的实验泥粉(蒙脱土、高岭土、天然粘泥等) 1000mg, 放入 1 升的烧

杯中, 加水至 1000ml, 用搅拌器搅拌均匀即可。实验时, 取 500ml 水样, 加入定量的混凝剂后调好 PH 值, 在 120r/min 下搅拌 6min, 静止沉降 10min, 取上清液在 722 型分光光度计上测其透光率 T%, 以透光率或以  $(1-T)\%$  衡量的残余浊度评定混凝效果: 前者值越大或后者值越小, 则效果越好。

#### 1.2 电动电位的测定

依混凝实验方法, 在水样中加入相应的混凝剂, 搅拌后取试液在 DXD - 1 型电泳仪上测定 电位, 并考察  $|\text{d}|/\text{dC}$  的变化。

### 2 实验结果及讨论

#### 2.1 混凝剂对 PH 的有效作用范围

在 1000mg/l 蒙脱土悬浮液中调节水样的 PH 值, 以考察 PH 值对 CH(0.1mg/l)、PAM(3mg/l) 混凝效果的影响, 实验结果见图 1。

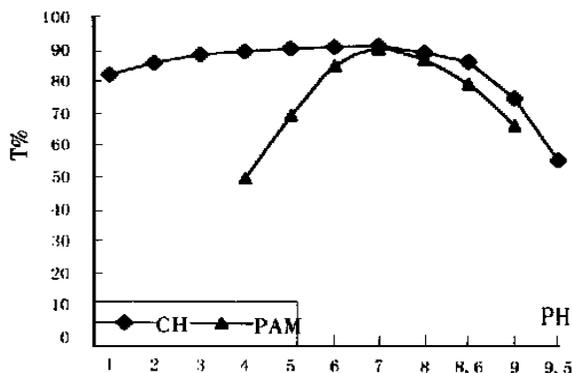


图 1 PH 值的影响

Fig. 1 Influence of PH

由图 1 可看出, 在 PH 8.6 的情况下, 壳聚糖表现出很好的不依赖体系酸度的优越性。由此看来, 壳聚糖是非反

反应性阳离子聚合物,因而在很强的酸性环境下仍能保持很好的混凝作用;而大多数阳离子合成高聚物是依赖处理液的 PH 发生反应形成阳电荷才能起作用,因而受到限制;大多数阴离子高聚物,如 PAM,在酸性环境电性被中和失去作用,故随 PH 的波动均较大,混凝沉降对 PH 的适应能力就远不及壳聚糖了。

当然,PH 9 CH 的阳离子被 OH<sup>-</sup> 中和而混凝能力急剧下降也是应充分注意的。其最佳作用范围应为 PH = 4 ~ 7。

### 2.2 混凝剂加入量对混凝效果的影响

同样取 1000mg/l 蒙脱土悬浮液 (PH = 7.5) 若干份,依次加入不同份量的 CH 或 PAM,观察其混凝效果。结果如图 2 所示。

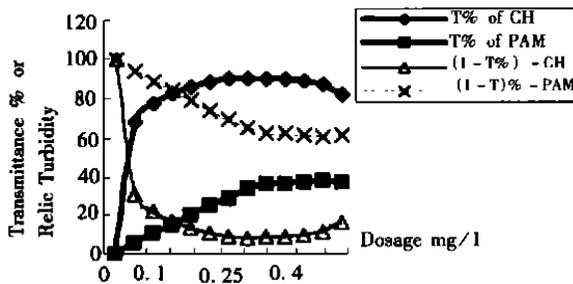


图 2 CH 和 PAM 混凝效果比较  
Fig. 2 Comparison of Flocculating Efficiency of CH and PAM

蒙脱土是一种比高岭土(制陶用粘土有效成分)更难混凝沉降的物质,从上图对蒙脱土悬浊液的混凝对比实验可见,CH 0.07mg/l 即可达到 80% 的混凝沉降效果,而 PAM 用量到 0.3mg/l 后也一直维持在不到 40% 的水平,效果极差。

### 2.3 混凝剂沉降性能的比较

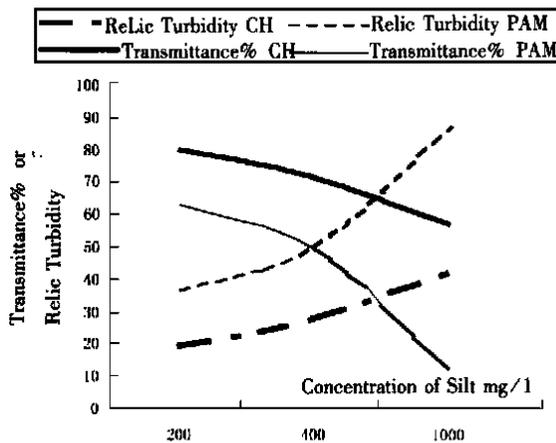


图 3 CH 和 PAM 的能力比较  
Fig. 3 Setting Capacity of CH in Comparison with that of PAM

实验所用天然河底淤泥(相当于陶瓷厂排放水中最难处理物质)是无机、有机混合物,在水中形成以胶体微粒为主,所以最难混凝沉降。图 3 实验结果表明,CH 对不同浓

度的河底淤泥的适应能力较强,其投加量少,余浊度低,混凝沉降快速,除浊效果明显优于 PAM。反观阴离子型聚丙烯酰胺 PAM,淤泥浓度大于 450mg/l 则产生絮凝恶化现象,导致余浊度急剧升高。

### 2.4 混凝剂的内在动力 —— $\zeta$ - d / dC

在 500mg/l 高岭土悬浮液 (PH = 6.0) 中按不同起始浓度分别加入 CH、PAC,测定溶液的电位,结果如图 4 所示。

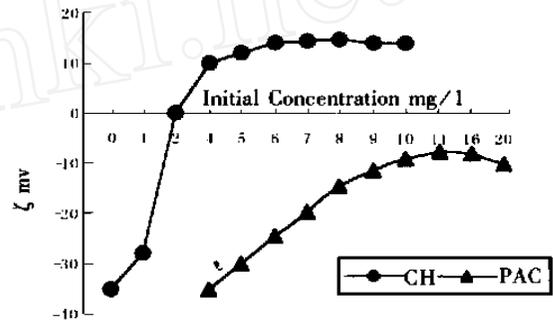


图 4 电位的变化曲线  
Fig. 4 Curve of Variation of

由此可知,在未加入 CH 时 电位由高岭土悬浮液的 PH 值决定,实验在 PH = 6 下测定约为 - 35mv 左右。加入 CH 溶液  $\zeta$  值迅速降低,到 2mg/l 时已降至零(此浓度后电位因 CH 的电性而变正,并没有对高岭土的沉降造成负面影响);而加入 PAC 至 4mg/l 溶液 电位几乎完全未受影响,此后  $\zeta$  值才随加入量增大而缓缓减小,但最小也只能达 7.5mv。可见,CH 的 电位随混凝剂浓度的变化梯度  $\zeta$  - d / dC 远较 PAC 来得陡峭,从而为解释为什么后者对悬浮颗粒的聚沉能力远不及前者提供了理论依据。

值得注意的是,目前人们评价聚沉作用是以 电位的变化来衡量,而据实验来看,笔者以为应改以  $\zeta$  - d / dC 作判据为妥。

### 2.5 壳聚糖优良聚沉除浊性能的分析

CH 表现的优越混凝性能,主要得益于其阳离子型混凝剂可同时发挥电中和凝聚及粘结构架桥絮凝的作用,即高分链上的阳离子活性基团与带负电荷的高岭土等粘土类胶体微粒相吸引,降低及中和了胶体微粒的表面电荷( $\zeta$  降低),同时压缩了胶体微粒扩散层而使胶体微粒凝聚脱稳,并借助于高分子链的粘结构架桥作用而产生絮凝沉降。常用的阴离子型聚丙烯酰胺仅依靠分子链上的阴离子活性基团与胶体微粒表面间通过范德华力和氢键的粘结构架桥作用进行粘结构架桥。实验结果表明,壳聚糖具有近似于强阳离子型高分子混凝剂的除浊效果。也就是说,它具有电中和凝聚及粘结构架桥絮凝的双重作用,是一种重要的阳离子型高分子混凝剂。

有意义的是,壳聚糖从离解角度看是弱聚电解质,但却具有强离子型聚电解质的高效混凝除浊能力,应是其特殊的聚糖胺结构所赐。

## 3 结 论

(1) 壳聚糖混凝除浊能力远优于常用的聚丙烯酰胺和

聚合氯化铝。

(2) CH对溶液酸性的容许范围远大于PAM,其最佳作用范围为PH=4~7。

(3) 当最难以聚沉的河底淤泥浓度 > 400mg/l 时 ,PAM几乎丧失除浊能力,而CH仍能达到一定混凝效果。

(4) 应以 $|\Delta d|/dC$ 代替传统的 $|\Delta d|/dC$ 作为衡量聚沉能力的依据。如此更科学合理。

(5) CH表现的优越混凝性能,主要得益于其特殊聚阳离子结构:既可发挥电中和(令 $|\Delta d|/dC$ 有效降低)凝聚效力,压缩胶体扩散层而使粘土类胶体微粒凝聚脱稳,又可借助高分子链的粘结架桥作用而产生絮凝沉降。

综上所述,壳聚糖及其衍生物有望开发成为环保型陶瓷废水的理想高效除浊剂。

### 参 考 文 献

[1] 洪伟等,陶瓷废水处理原理及常用固液分离方法比较,环境工程,1998,16(5):22-24

[2] 高宝玉,用煤矸石制备聚合氯化铝铁絮凝剂的研究,环境科学,1996,17(4):62~63,66。

[3] 杜予民,甲壳素化学与应用的新进展,武汉大学学报(自然科学版),2000,46(2):181-186

[4] 董岸杰,孙多先,壳聚糖的水解反应动力学研究,分子材料科学与工程,2000,16(2):41-43

[5] 李柯等,甲壳质及其衍生物的化学活性和应用,合成技术及应用,2000,15(1):37-40,18

[6] CHAI Fong-hai, ZHANG Werr-qing, JIN Xin-rong. The New Exploiting and Researching Trends of Chitin/ Chitosan. Chemistry, 1999, (7): 8 (Ch).

## A HIGH EFFICIENT FLOCCULATION ACCELERATOR FOR CERAMIC WASTEWATER TREATMENT

KUANG Jir-chi<sup>1</sup> ZHANG Jun<sup>2</sup>

(1. Department of Chemistry & Chemical Engineering, Foshan University, Guangdong 528000;

2. Shiwan Dongjian Ceramic Factory of Foshan, Guangdong 528000)

**Abstract :** The experimental comparison of flocculating capacities of CH and conventional flocculation agents like PAM, PAC in various conditions (PH, concentration etc.) indicates that the potential gradient  $|\Delta d|/dC$  affects obviously their flocculating capacity and that CH with especial polycation structure, which shows high number of  $|\Delta d|/dC$  in solution, should be a prospective flocculation accelerator for ceramic wastewater treatment instead of PAM and PAC.

**Key words :** chiosan (CH); polyaluminum chloride (PAC); polyacrylamide (PAM); polyelectrolyte; polycation; flocculation; plntential; suspension

(上接第 15 页 Continued from page 15)

[10] Luther P E, Yanez J A, Franks G V, et al. Effect of ammonium citrate on the rheology and particle packing of alumina slurries. J Am Ceram Soc, 1995, 78(6): 1495 - 1500.

[11] 胡云香,周东祥,龚树萍,等.用柠檬酸三铵分散和稳定 BaTiO<sub>3</sub> 水浆料.电子元件与材料(已投).

[12] Hu Y X, Zhou D X, Zhang D L, et al. PTCR characteristic of BaTiO<sub>3</sub> ceramic thermistor. sensors & Actuators, (submitted)

## GEL CASTING OF BaTiO<sub>3</sub>-BASED PTC CERAMICS

HU Yun-xiang ZHOU Dong-xiang GONG Shu-ping

(Department of Electronics Science & Technology, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan 430074)

**Abstract :** Gelcasting process of BaTiO<sub>3</sub>-based PTC ceramics was studied in this paper, including the preparation of slurries, the optimal addition amount of cross linker, and effects of the ambient temperature and the addition of initiator and catalyst on the idle time. Also the PTC characteristic of gelcast ceramics was investigated.

**Key words :** Gelcasting; PTC ceramics; monomers; slurry