

6

343-348

聚合氯化铝铁的混凝特性及作用机理

胡勇有 顾国维

Tu p p l . 22

(环境工程学院)

摘 要

利用烧杯搅拌实验, 比较了聚合氯化铝铁 (PAFC) 与普通聚合氯化铝 (PAC) 和三氯化铁对高岭土人工合成悬浊水系的混凝性能, 得出 PAFC 的混凝效能优于 PAC 和三氯化铁。绘制了 PAFC 混凝 100mg/l 高岭土合成悬浊水的凝聚区域图, 提出了 PAFC 的作用机理, 并解释了 PAFC 的混凝特性。

关键词 聚合氯化铝铁, 凝聚区域图, 稳定区域图, 烧杯搅拌实验
中图分类号 TU 51

混凝剂, 性能
作用机理

0 引 言

聚合氯化铝铁 (简称 PAFC) 是利用矾浆为原料研制成功的一种新型无机高分子混凝剂。此前, 日本和欧洲曾有专利报导在普通聚合铝中加入适量的铁可增强聚合铝的混凝效能, 并将其作为一种新型高效混凝剂推荐使用。国内也有 PAFC 的生产消息。但由于这类混凝剂目前尚处于试制和探索研究阶段, 尚无对其混凝特性及作用机理的详细研究报导。研究开发 PAFC 的目的并非局限于铁可增效聚合铝, 而是试图使 PAFC 制品不但具有聚合铝的优良混凝效能和聚合铁的强的吸附活性、快速沉淀及适用范围宽等特性, 而且更经济实用。为此, 有必要进行相关的基础理论和应用性能研究, 以指导和推动 PAFC 的研发和应用。本文采用烧杯搅拌试验 (Jar Test) 研究方法, 比较了 PAFC 与聚合氯化铝 (PAC) 和三氯化铁对高岭土合成悬浊水系的混凝性能, 并绘制出 PAFC 混凝 100mg/l 高岭土合成悬浊水的凝聚区域图, 提出了 PAFC 的混凝作用机理, 分析解释了 PAFC 的混凝特性。

1 材料及方法

1.1 PAFC 制品介绍

PAFC 为利用工业废料矾浆, 加压酸溶出 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 , 经过调整碱化度和催化氧化等工序精制而成, 其主要指标见表 1。使用时将 PAFC 制品原液稀释成含 Al_2O_3 1% 的溶液, 每日的烧杯搅拌实验均重新配制稀释的 PAFC 溶液, 以避免稀释液因放置时间长而水解变质。本研究所用之 PAFC 制品经测定: Al_2O_3 为 82.4g/l, Fe_2O_3 为 12.0g/l, 碱化

本文收到日期: 1992 年 12 月 8 日

表 1 PAFC 制品主要指标

项 目	PAFC
外 观	深棕红色或深棕黄色透明液体
比 重 (20℃)	1.19 以上
氧化铝 (Al ₂ O ₃ , %)	8.6 以上
氧化铁 (Fe ₂ O ₃ , %)	0.8~1.5
硫酸根 (SO ₄ , %)	2.5~3.5
碱化度 (%)	55~65
pH 值 (原液)	3.0±0.5
粘 度 (cP, 25℃) (1cP=10 ⁻³ Pa·s)	4±0.5
冻结点 (℃)	-12±1
稳定性	密封保存一年以上

Tab. 1 Indexes of PAFC products

保持烧杯搅拌实验过程中水样的 pH 值恒定不变。

1.3 烧杯搅拌实验

烧杯搅拌实验是在 DBJ-621 型定时变速搅拌器上进行, 每次实验水样量为 500ml, 水样用 0.1N 稀盐酸和氢氧化钠溶液精确调节 pH 值到要求值。操作程序为: 在快速搅拌下 (转速约为 200r/min) 投加醋酸缓冲液和混凝剂, 反应 2min 后, 改变搅拌速度为约 30r/min, 继续搅拌 8min, 静沉 15min 后于距上液面约 3cm 处吸取部分清液测定剩余浊度。

pH 值用 pHS-3DC 型精密数显酸度计测定, 测定前用邻苯二甲酸氢钾标准 pH 缓冲溶液进行校正。浊度用 GDS-3 型光电浊度仪测定, 以蒸馏水的浊度为零基准, 精确量高岭土悬浊液的浊度在 20±2℃ 下制作标准浊度曲线。

1.4 凝聚区域图的绘制

所谓凝聚区域图即胶体科学中的稳定区域图, 对于一定的混凝剂, 混凝实验结果在图上基本上重合于共同区域上, 因而具有普遍意义, 是研究探讨同类混凝剂作用机理的重要方法。其绘制方法见文献 [2]。通过烧杯搅拌实验可获得在某一 pH 值下的投药量与剩余浊度关系曲线, 在此曲线上可以得到相应于某一浊度去除率的临界混凝剂量 (Critical Coagulation Concentration, 简称 CCC) 值, 也可得到临界再稳定剂量 (Critical Restabilization Concentration, 简称 CRC) 值, 如图 6 所示。改变水样的 pH 值, 可得到若干 CCC 值和 CRC 值。以 pH 值为横坐标, 混凝剂浓度的负对数值为纵坐标, 将同一浊度去除率相应的各 CCC、CRC 值的负对数值连起来, 即所谓的“等稳定度曲线”, 将所有这些曲线绘入 Al(Ⅲ)、Fe(Ⅲ) 的水解平衡组成图即可得到凝聚区域图。

2 实验结果分析——PAFC 的混凝特性

2.1 PAFC 与 PAC 和 FeCl₃ 混凝性能比较

首先就混凝剂应用中必须考虑的几个主要方面, 将 PAFC 与普通 PAC 和 FeCl₃ 作了比较。所用之 PAC 的成分组成与 PAFC 完全一致, 所不同的是 PAC 的制作过程中没有催化氧化, 其中的铁绝大部分是以亚铁的形式存在。FeCl₃ 为典型的铁盐混凝剂, 将之作为比较对象有代表性, FeCl₃ 用分析纯固体试剂, 实验时现配成 Fe₂O₃ 1% 的溶液。

度为 59%。

1.2 实验悬浊水配制

用试剂级高岭土经筛分处理, 取粒径小于 600 目的细粉, 用蒸馏水调制成含所需浓度的高岭土悬浊水, 同时溶入一定量分析纯的 NaHCO₃, 使悬浊水含一定的碱度和离子强度, 水温控制在 20±2℃。例如: 用作凝聚区域图用的合成水为含高岭土 100mg/l, 溶入约 60mg/l 的 NaHCO₃, 使水样的碱度在 0.8~1.0meq/l 范围 (1meq = 1mmol/N, N 为化合价), 总离子强度在 4~5meq/l 范围。采用 packham 的醋酸缓冲方法^[1]以保

图1、2是PAFC、PAC和FeCl₃处理实验混浊水所得数据中加药量和pH值最优范围的典型性数据组的图示。PAFC的混凝效果明显优于PAC和FeCl₃。图1清楚地显示, PAFC用量低于PAC和FeCl₃, 并得到原水浊度400度时PAFC、PAC和FeCl₃最佳投药量分别为 3×10^{-6} 、 5×10^{-6} 和 8×10^{-6} (按Al₂O₃、Fe₂O₃计)。图2显示PAFC和FeCl₃的混凝最佳pH值范围远优于PAC, PAFC和FeCl₃两者相近, 但PAFC的优势是肯定的。

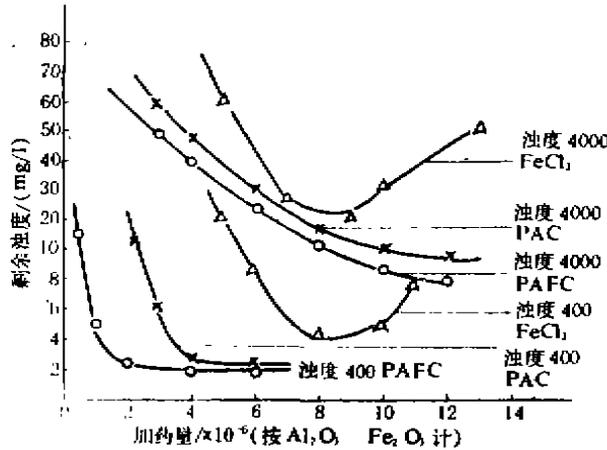


图1 加药量与剩余浊度关系曲线
Fig. 1 Residual turbidity vs dose

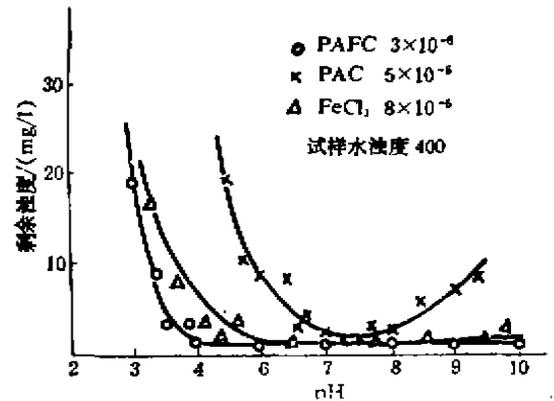


图2 剩余浊度与pH关系曲线
Fig. 2 Residual turbidity vs pH

从混凝过程看, 如图3、4所示, PAFC凝聚的絮体大小与PAC的接近, 远比FeCl₃的大, 而其沉淀时间则比PAC时短。同时还在实验中观察到, PAFC作用时其脱稳颗粒凝聚成大的絮体有一明显的成长过程, 不同于PAC之絮体快速成长, 也不同于FeCl₃之颗粒只凝集成较小的絮体的情况。在变速慢搅拌过程中, PAFC聚沉的水样中微细颗粒很少, 显然PAFC具有较强的吸附性和捕集作用。

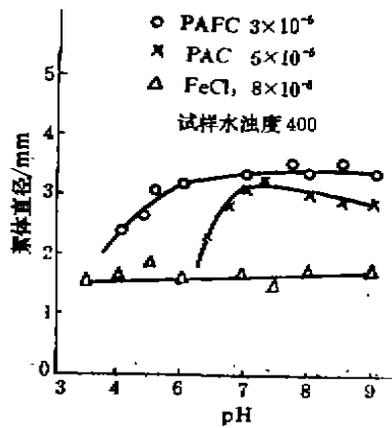


图3 絮体直径与pH关系
Fig. 3 Floc size vs pH

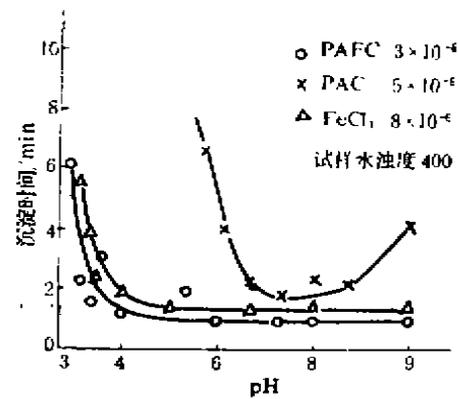


图4 沉淀时间与pH关系
Fig. 4 Sediment time vs pH

测定了聚沉后水样的 pH 值和碱度, 如图 5 所示, 使用 PAFC 时的碱度和 pH 降低远小于 FeCl_3 而与 PAC 时接近。

综上所述, 可以认定, PAFC 作为一种优于 PAC 的高效混凝剂将为给水处理实践所肯定。制造 PAFC 和 PAC 的原料相同, 工艺基本相同, 只是 PAC 没有经过催化氧化。可见改善 PAC 性能的是高价铁。然而 FeCl_3 较 PAC 和 PAFC 都差, 故提高 PAC 性能的并非简单的高价铁。

2.2 PAFC 的凝聚区域图

如图 6 所示, 为 PAFC 烧杯搅拌实验的典型曲线, 水样的 pH 值为 4.9~5.0, 随 PAFC 剂量的增加, 水样的剩余浊度先随着降低, 超过一定剂量后又增加, 反映了水中胶体颗粒在 PAFC 的作用下的脱稳凝聚和再稳。由图中可以得到相应浊度去除率 80% 的 PAFC 剂量的 CCC 值和 CRC 值 (如图中所示), 通过大量的实验, 得到足够的 CCC、CRC 数据可绘制出 PAFC 的凝聚区域图, 如图 7 所示, $\text{Al}(\text{III})$ 和 $\text{Fe}(\text{III})$ 的水解平衡组成图直接引自 stumm 和 O'Melia 的文章^[3]。

图 7 有几个特点, (1) 将 $\text{Al}(\text{III})$ 和 $\text{Fe}(\text{III})$ 的水解平衡组成图根据 PAFC 组成中 $\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ 摩尔浓度比约为 10, 即对数值差一个单位, 绘在同一图上。实线代表 $\text{Fe}(\text{III})$ 各平衡组成线, 虚线代表 $\text{Al}(\text{III})$ 各平衡组成线。(2) 卷扫絮凝区 (IV 区) 和颗粒物电中和凝聚区 (I' 区) 扩大, 超出铝盐作用范围, 到达 pH 约 10。(3) 胶体电中和脱稳区 (I 区) 扩展至 pH 约 3 处, 亦超出铝盐作用范围。(4) 再稳区 (II 区) 受到压缩变小。

至此, 可以得到 PAFC 混凝主要特性的认识: PAFC 有效作用的 pH 范围宽广, 在比 PAC 宽得多的 pH 范围能获得理想的絮凝效果。剂量的改变不致产生明显的混凝恶化情况。

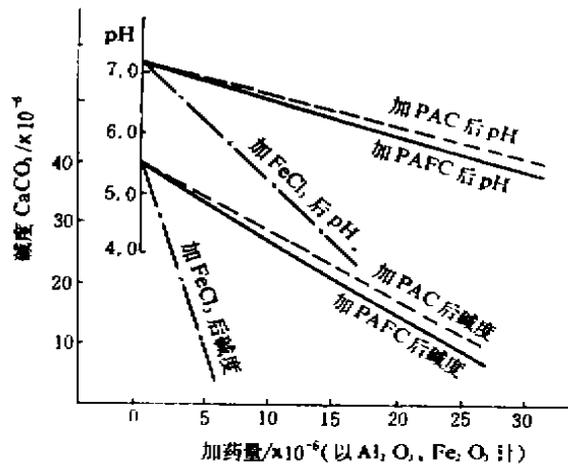


图 5 加药量对碱度和 pH 的影响

Fig. 5 Change of alkalinity and pH with dose

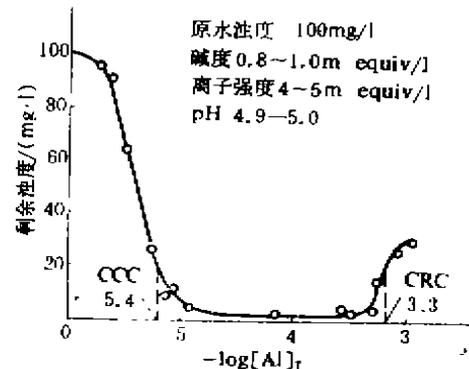


图 6 剩余浊度与加药量关系曲线

(1meq=1mmol/N, N 为化合价)

Fig. 6 Residual turbidity vs dose

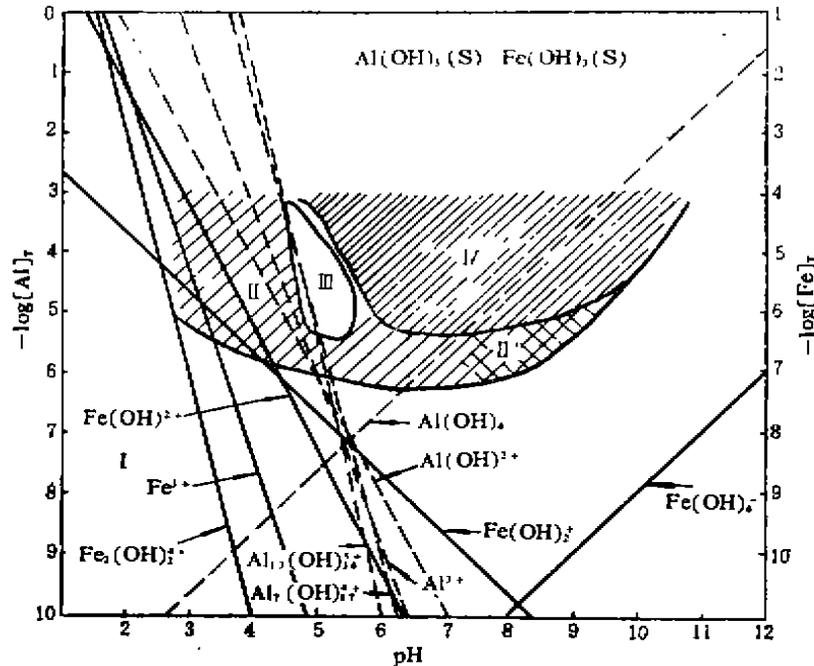


图7 PAFC的凝聚区域图

Fig. 7 Coagulation diagram of PAFC

3 PAFC 的混凝作用机理

首先依据众多已有的形态研究结果分析 PAFC 可能的形态分布及转化。PAFC 中铁含量约为铝的 1/10, 但不能由此简单地分配 OH/Al 和 OH/Fe 摩尔比, 已往的研究表明在酸性溶液中铝比铁稳定, 那么, 如果仅按 OH/Al 摩尔比换算碱化度, 则 OH/Al 约 1.65~1.95, 相应在这个碱化度范围下, Al(III) 中占主要地位的形态是如 $Al_2(OH)_2^{(3^{2+}-)^+}$ 、 $Al_3(OH)_3^{(3^{2+}-)^+}$ 等有一定聚合度且电荷较高的络合聚合物^[4]。在如此碱化度氛围下, Fe(III) 将转化成 α -FeOOH 和 $Fe(OH)_3$ 沉淀^[5], 事实上 PAFC 中没有沉淀产生, 根据 PAFC 颜色判断, 棕黄至棕红色时 OH/Fe 约在 0.1~0.3 范围内, 由此可见, PAFC 中的多核羟基络合物应为铝的和铁的所组成, 且潜在 Fe(III) 形态的不稳定性, Fe(III) 各形态在 PAFC 中的亚稳可能得益于其中含有适量的硫酸根离子, 但一旦条件改变, 铁形态便很快转化。

以上述分析为基础, 可以得出 PAFC 的混凝作用机理, 在较宽的 pH 范围内, 胶体颗粒吸附溶解的正电荷的单体和多核羟基络合物, 导致电中和脱稳, 在较大剂量以及高 pH 范围内生成金属氢氧化物, 并导致“卷扫”絮凝。聚合铝和聚合铁互补增效, 聚合铁形态的潜在的易转化性是导致 PAFC 作用 pH 范围扩宽的主要原因。

根据上述作用机理, 不难解释 PAFC 凝聚区域图的特点, 以及 PAFC 聚沉悬浊水的特性, 在低 pH 值范围, 虽然聚合铝的作用减弱, 但此情况下聚合铁的大部分形态仍处在具一定聚合度含较高正电荷的分布, 此时以聚合铁的电中和脱稳作用为主, 故存在 I 区。在较高 pH 值范围时, 聚合铁形态迅速转化成 α -FeOOH 和 $Fe(OH)_3$ 沉淀, 使得如图 7 中的“卷

扫”絮凝区扩大。在投加剂量较大时，聚合铝和聚合铁的双重絮凝作用，使得絮体很快沉淀，且降低了获得理想凝聚时的剂量。当聚合铝处于再稳区时，聚合铁却处于“卷扫”絮凝作用范围，因而使 PAFC 的再稳定区变小。也正是因为聚合铁在加入水样后的形态转化现象，才出现凝聚颗粒的明显成长过程。

参考文献

- 1 Packham R F. The coagulation process. I. Effect of pH and the nature of the turbidity. *J. appl. Chem.*, 1962, 12: 556—564
- 2 Dentel S K. Application of the precipitation-charge neutralization model of coagulation. *Environ. Sci. Technol.*, 1988, 22: 825—832
- 3 Stumm W, O'Melia C R. Stoichiometry of coagulation. *Jour. AWWA*, 1968, 60: 514—539
- 4 栾兆坤, 汤鸿霄. 聚合铝形态分布特征及转化规律. *环境科学学报*, 1988, 8: 146—152
- 5 Tang Hongxiao, Stumm W. The coagulation behaviors of Fe(III) polymeric species. I, II. *Water Res.*, 1987, 21: 115—124

The Coagulation Mechanisms and Characteristics of Polymeric Aluminum Ferric Chloride

Hu Yongyou Gu Guowei

(School of Environmental Engineering)

Abstract

Polymeric aluminum ferric chloride (PAFC) is more efficient than polymeric aluminum chloride (PAC) and FeCl_3 based on the comparison results of coagulation of aqueous suspension of kaolinite by jar test. The coagulation diagram for the coagulation of a 100mg/l aqueous suspension of kaolinite with PAFC and the coagulation mechanisms of PAFC is illustrated to explain its coagulation characteristics.

Keywords Polymeric aluminum ferric chloride, Coagulation diagram, Stability diagram, Jar test

作者简介

胡勇有, 男, 28岁, 1984年7月、1987年7月在华南理工大学获工学学士和硕士。1990年10月在清华大学环境工程系获工学博士。1990年7月至1992年2月在中国科学院生态环境研究中心作客座研究员。自1992年3月起至今在同济大学环境工程学院从事博士后研究。