

聚硅酸金属盐混凝剂处理低浊水对残余铝的影响

杨海燕¹, 陈忠林¹, 李圭白¹, 关心丽², 曾远志²

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090, E-mail: haiyanyang_hw@sina.com;

2. 广东开平供水集团, 广东 开平 529300)

摘要: 在饮用水处理中, 采用一种新型的聚硅酸金属盐混凝剂 (PAFS polysilicic acid aluminium and ferric salt) 进行低浊水净化实验. 实验以低浊度的某江水为原水, 研究了在不同 $n(\text{Al})/n(\text{Fe})$ 时此系列混凝剂之间的差异, 证明 PAFS ($n(\text{Al})/n(\text{Fe}) = 10:3$) 混凝剂的除浊、脱色效果较好. 试验结果表明聚合时间在 15 d 内, pH 为 6~8、沉淀时间为 12 min 的条件下, PAFS ($n(\text{Al})/n(\text{Fe}) = 10:3$) 混凝剂具有最优的混凝性能和最低的残余铝量. 通过分析可知, 此混凝剂具有最理想的混凝效果和最低残余铝量的原因是 PAFS 这种长链的无机混凝剂可以通过吸附架桥和电中和作用去除水中的胶体杂质和颗粒态的铝. 这种混凝剂适用于处理我国南方低浊水质, 具有广阔的应用前景.

关键词: 给水处理; 混凝; 聚硅酸金属盐混凝剂; 混凝性能; 残余铝

中图分类号: TU991.27

文献标识码: A

文章编号: 0367-6234(2004)03-0313-04

Effects on residual aluminum by metal-polysilicate coagulants in low turbid water treatment

YANG Hai-yan¹, CHEN Zhong-lin¹, LI Gui-bai¹, GUAN Xin-li², ZENG Yuan-zhi²

(1. School of Municipal and Environment Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China,

E-mail: haiyanyang_hw@sina.com; 2 Water supply group of Kaiping City, Kaiping 529300, China)

Abstract: A novel metal-polysilicate coagulant is used in low turbid water treatment. While treating water from a southern river, the differences among this sort of coagulants with different $n(\text{Al})/n(\text{Fe})$ ratios are investigated, and PAFS (polysilicic acid aluminium and ferric salt) with 10:3 ratio of Al to Fe seems to have the best coagulation performance by measuring the removal efficiencies of turbidity and color. As shown by experimental results, under the conditions of polymerization time within 15 d, pH 6~8, sedimentation time 12 min, PAFS ($n(\text{Al})/n(\text{Fe}) = 10:3$) has the most outstanding coagulation efficiency and the lowest residual aluminum because the coagulant removes colloid impurity and particulate aluminum by adsorption bridging and electrical neutralization of inorganic polymer coagulant with long chains. As discussed in the study, the presented metal-polysilicate is applicable for Southern China low turbid water, and the wide application prospect of the metal-polysilicate coagulants is proved preliminarily.

Key words: water supply treatment; coagulation; metal-polysilicate coagulant; coagulation property; residual aluminum

无机高分子絮凝剂 (IPF) 作为一种新型水处理药剂, 近年得到了迅速发展, 其中聚硅酸作为一

种助凝剂, 与铝盐、铁盐等相配合处理低温、低浊水有良好的效果. 同时因聚硅酸原料易得和丰富且对人体无害等优点, 国内外研究者对聚硅酸系列混凝剂展开了大量的研究^[1~5]. 近 10 年来, 铝对生物体产生的毒害作用已引起人们的关注^[6~8]. 人体摄入铝的主要途径就是饮用水, 饮用水中残余铝主要有以下几个来源: 一是天然水体

收稿日期: 2003-07-09.

基金项目: 黑龙江省重点科技攻关项目 (G98C18-2);

黑龙江省自然科学基金资助项目 (E9825).

作者简介: 杨海燕 (1976-), 女, 博士研究生;

陈忠林 (1967-), 男, 研究员, 博士生导师.

中含有的铝,二是水处理过程中铝盐混凝剂携带的铝,三是输配水管道材料渗出的铝。

本文采用聚硅酸金属盐混凝剂处理我国南方常温低浊水,通过混凝实验,对水中浊度、色度和残余铝进行测定,研究其混凝性能与残余铝之间的关系,为这种混凝剂的今后应用提供理论依据。

1 实验

1.1 仪器与药品

SC656 型实验搅拌机,PHS-25 型酸度计,磁力搅拌器,WGZ-100 型光电浊度仪,722 光栅分光光度计。

水玻璃:模数为 2.8, SiO_2 29%;硫酸铝:粗制硫酸铝混凝剂;氯化铁:分析纯, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 99%;其他的药剂为分析纯。

1.2 聚硅酸金属盐混凝剂的制备

在磁力搅拌的情况下,用经过稀释的硫酸将稀释一倍的水玻璃溶液聚合,通过酸度计控制水玻璃的加入量。然后放置一定时间,加入一定比例的硫酸铝或氯化铁溶解到聚硅酸溶液中,待全部溶解后聚合一段时间,聚硅酸金属盐混凝剂(PAFS)便制备出来了。

1.3 混凝实验方法

实验水样:取广东省某地江水作为原水。实验期间原水的水温在 $25 \sim 34^\circ\text{C}$,浊度一般在 $11 \sim 40$ NTU,色度 $30 \sim 50$ 度, pH $6.5 \sim 7.5$,高锰酸盐指数在 $4.0 \sim 6.00\text{mg/L}$,原水中的铝 $0.049 \sim 0.078\text{mg/L}$ 。

实验方法:向 6 只混凝实验用的烧杯中各加入 1L 原水水样,投加混凝剂后立即快速搅拌 (150 r/min) 4 min,然后慢速搅拌 (60 r/min) 10 min,最后静止沉淀 30 min,用虹吸法取液面下 2~3 cm 处水样测定其浊度、色度、 pH 、水中的残余铝。

水中的残余铝采用铝试剂分光光度法测定。

2 结果与讨论

实验过程中投加药剂量均以有效成分中的金属物质的量浓度来计。

2.1 Al/Fe 的摩尔比对 PAFS 混凝性能和残余铝影响

2.1.1 Al/Fe 的摩尔对 PAFS 混凝性能的影响

不同的投药量对浊度为 16.2 NTU,色度为 37 度的原水进行混凝搅拌实验结果见图 1、2。由图 1、2 中数据分析可知: $n(\text{Al})/n(\text{Fe}) > 1$ 的 PAFS 混凝剂对低浊水的处理效果相对于 n

$(\text{Al})/n(\text{Fe}) < 1$ 的 PAFS 混凝剂对低浊水的处理效果好一些,这表明在制备合成聚合铝铁的过程中, $\text{Fe}(\text{III})$ 对混凝剂的影响较大。PAFS 混凝剂在低投加剂量时,随着铁含量的增多,混凝除浊的效果逐渐降低;但在聚硅酸混凝剂中含有少量的铁 ($n(\text{Al})/n(\text{Fe}) = 10:3$) 时,这种药剂的混凝除浊的效果是相对最好的;而在聚硅酸混凝剂中只含有铁盐时,相对于 $n(\text{Al})/n(\text{Fe}) < 1$ 的混凝剂,在较高投加剂量时混凝除浊效果较好。PAFS 混凝剂在较高的投加剂量时均具有良好的混凝除浊的效果。

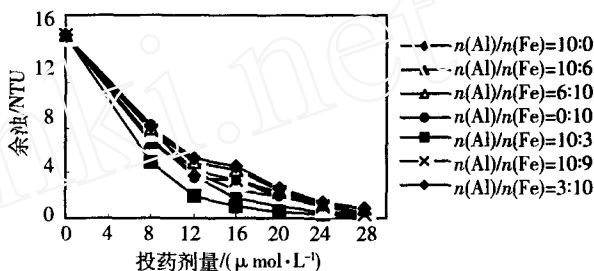


图1 PAFS 除浊效果

由图 2 数据分析可知,PAFS 混凝剂在低投加剂量时,随着 PAFS 中铁含量的增多,混凝脱色的效果也逐渐降低;但在聚硅酸混凝剂中含有少量的铁 ($n(\text{Al})/n(\text{Fe}) = 10:3$) 时,这种药剂的混凝脱色的效果是相对最好的。并且聚硅酸混凝剂中只含有铁盐时,在较高投加剂量 ($28\text{ }\mu\text{mol/L}$),混凝后色度反而增加,这是由于在 PAFS 混凝剂中含有 Fe 的原因引起色度上升。PAFS 混凝剂在较高的投加剂量时均具有良好的混凝脱色的效果。

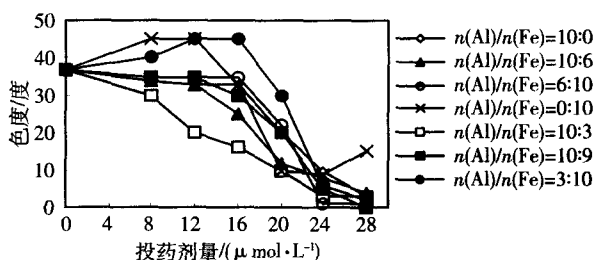


图2 PAFS 脱色效果

2.1.2 Al/Fe 摩尔比对残余铝的影响

PAFS 混凝剂处理后水中残余铝如图 3 所示。由图 3 中数据分析可知:随投药量的增大,残余铝先增大而后减小,并没有像余浊那样随着投药量的增大而减小;残余铝随 Al/Fe 摩尔比的减少而减少,其中 $n(\text{Al})/n(\text{Fe}) = 0:10$ 的混凝剂中由于没有引进铝,所以其处理后的水中残余铝大大低于其他混凝剂。其原因在于溶解态的铝离子水解生成的带正电荷单核及多核羟基络合物在与悬

浮物发生静电中和作用的同时被吸附包夹在悬浮物中,所以当投药量少浊度相对较高时残余铝就高;当浊度低时,由于铝硅间的相互作用^[4]减少了直接水解生成的氢氧化铝的量,聚硅酸长链对悬浮物和直接水解生成颗粒态的氢氧化铝具有较强的吸附架桥和卷扫聚集作用,故残余铝较少。

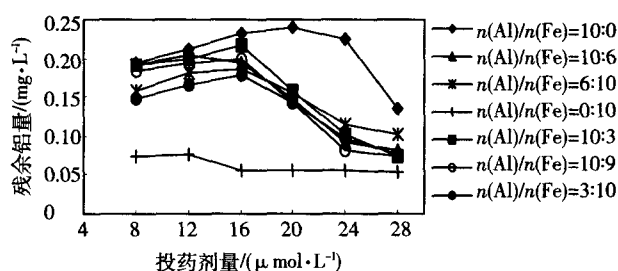


图3 PAFS处理后水中的残余铝

由实验结果可知: $n(\text{Al})/n(\text{Fe})=10:3$ 的PAFS混凝剂处理低浊水的除浊、脱色效果相对而言为最优,沉后水的残余铝也较少。以下实验选用这种混凝剂展开。

2.2 不同聚合反应时间对PAFS混凝剂的影响

PAFS混凝剂聚合时间的不同,会影响到其混凝性能,进而影响到PAFS混凝剂处理后水中的残余铝。原水浊度为12 NTU,铝0.069 mg/L,图4、图5考察聚合时间为1 d,15 d和30 d的同一种混凝剂的性能。

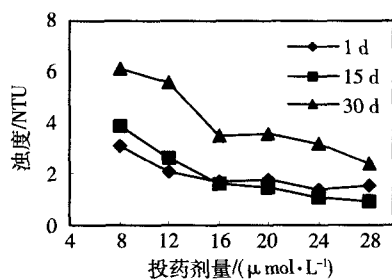


图4 聚合时间对PAFS ($n(\text{Al})/n(\text{Fe})=10:3$) 的除浊影响

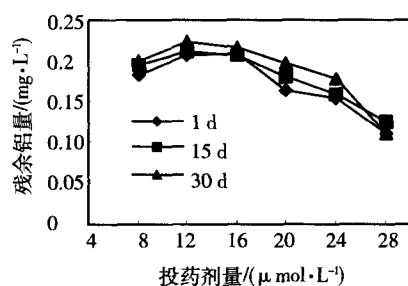


图5 聚合时间对PAFS ($n(\text{Al})/n(\text{Fe})=10:3$) 残余铝的影响

由图4、5可以看到,聚合时间对PAFS混凝性能、残余铝的影响不是很明显。在除浊方面,聚合时间为1 d、15 d、30 d的混凝剂表现出接近一

致的规律,只是聚合30 d的PAFS出现轻微的挂壁现象,可能是由于聚硅酸长链结构转变为凝胶过程中,混凝剂的活性有所降低,混凝能力有所下降。与此相对应的残余铝量却相差不大,原因为聚合较长时间的PAFS长链结构转变聚硅酸和以颗粒铝为主要形态的两性氢氧化物,颗粒铝被去除,水中的残余铝主要以溶解态存在。

2.3 PAFS的有效混凝区域和残余铝的关系

为了解决水质的突发性变化,水厂中经常采用加大投药量的办法,而由于混凝剂的 ζ 电位的影响,加大药量有时混凝效果更不理想。原水浊度为18.6 NTU,铝为0.078 mg/L,图6考察了混凝区域和残余铝之间的关系。

随着PAFS投药量的增加,处理后水的浊度逐渐降低,并没有出现浊度再次升高的现象。当投药剂量 $<28 \mu\text{mol/L}$ 时,水中残余铝量也随浊度的降低而降低,其原因是水中的铝以溶解态和颗粒态的形式存在,当悬浮物较多时,水中的铝被吸附包夹在悬浮物中,因此浊度较高,残余铝就多;当浊度较低时,水中残余铝就少;当投药剂量 $<28 \mu\text{mol/L}$ 时,颗粒态的铝被PAFS所吸附卷扫,所以颗粒铝很少,药剂中携带的溶解态的铝占多数,表现水中残余铝量有所增加。

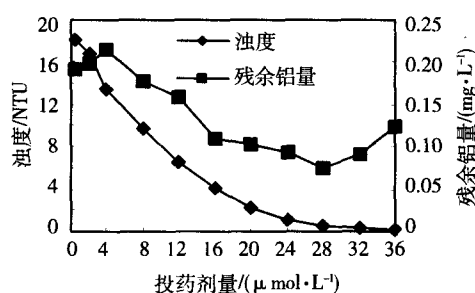


图6 PAFS ($n(\text{Al})/n(\text{Fe})=10:3$) 的投量对浊度和残余铝的影响

2.4 pH对PAFS的影响

以往的研究表明,pH对聚硅酸的胶凝时间影响很大,本研究以浊度为26 NTU、pH6.8、铝0.069 mg/L的原水,投药量为 $16 \mu\text{mol/L}$,讨论pH对PAFS的混凝性能、残余铝的影响,如图7所示。在慢速搅拌的混凝实验时,pH6的烧杯最先出现矾花,然后是pH为7、8的烧杯,之后pH依次为5、9、4、10,沉淀时pH5、6、7、8的沉淀速度较快,3 min可下沉50%。

从图7可以看出,PAFS处理后水的浊度和残余铝随pH增加先减小,当pH增加到一定值后,浊度和残余铝随着pH增加而增大,所以pH存在着一个较佳的范围。PAFS所适应的pH范围较

宽,在5.5~8有较好的混凝性能,pH为6时混凝除浊效果最佳。pH对PAFS处理后的残余铝有较大的影响,pH<6、pH>9水中残余铝量较大,这是由于以下两个原因:一是在此pH下,由于铝的水解平衡的移动,水中溶解态的铝增加;二是由于颗粒态的铝没有完全吸附在聚硅酸长链上,悬浮在水中,没有以沉淀的形式去除。pH6~9,水中残余铝较少,最佳的pH为7。综合以上二者,pH6~8最适合PAFS。

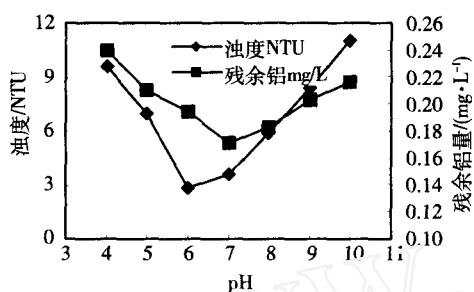


图7 pH对PAFS($n(\text{Al})/n(\text{Fe})=10:3$)混凝效果的影响

2.5 静沉时间对混凝效果的影响

实验中发现PAFS混凝剂处理低浊水时,形成矾花所需的时间短,颗粒大,易于下沉。以浊度为23.8 NTU,铝0.078 mg/L的原水,投药量为16 $\mu\text{mol/L}$ 进行讨论,如图8所示。由图8数据可知:沉淀8 min时,PAFS达到沉淀去除浊度的效果,与常规的沉淀工艺中沉淀时间20 min相比,PAFS混凝剂可以缩短沉淀时间,提高处理效率。这说明PAFS混凝剂形成的絮体颗粒大而实,易于被沉淀工艺去除,显示出这种混凝剂的高分子性质,快速的电中和能力、吸附架桥能力。沉淀12 min时,水中的余铝基本上很稳定,铝在0.165 mg/L左右,在此停留时间内足可以被去除。残余铝去除所需的静沉时间与浊度的去除所需的静沉时间基本上相同,进一步说明水处理中残余铝主要以颗粒态存在,浊度的去除可以引起残余铝的去除,水中除浊也是除铝的一种有效手段。

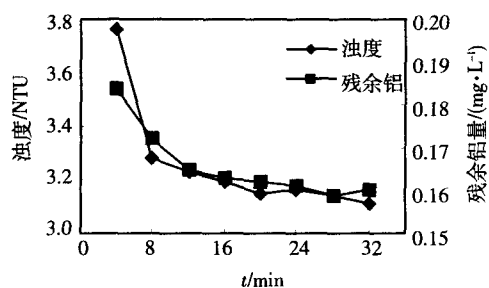


图8 静沉时间对混凝效果的影响

3 结 论

1)PAFS混凝剂在低投加剂量时,随着铁的增多,混凝除浊、脱色的效果略有降低;PAFS混凝剂在较高的投加剂量时均具有良好的混凝效果。 Al/Fe 的摩尔比对混凝剂性能有一定影响 $n(\text{Al})/n(\text{Fe})=10:3$ 这种药剂的混凝除浊脱色的效果是相对最好的,处理后的水残余铝也并不高。

2)聚合时间对混凝剂的混凝效果有所影响,对水的残余铝的影响并不是很大。

3)PAFS在较高的投加量时,也没有发生混凝剂投量过大导致水体出现再稳定的现象;但残余铝会有所增加。此种混凝剂的混凝区域较宽,有利于解决水厂中的突发事件。

4)从混凝性能和残余铝二方面的角度来考虑,PAFS所适应的pH为6~8。

5)PAFS形成矾花所需的时间短,颗粒大,易于下沉。静沉时间为12 min的情况下,基本上已经沉淀完全。PAFS可以缩短沉淀时间,提高处理效率。

参考文献:

- [1] HASEGAWA T, ONITSUKA T, SUZUKI M, *et al.* New polysilicic acid coagulation and their properties[J]. Water Supply, 1990, 8(3-4): 152-161.
- [2] HASEGAWA T, HASHIMOTO K, ONITSUKA T, *et al.* Characteristics of metal-polysilicate coagulation[J]. Water Science and Technology, 1991, 23: 1713-1722.
- [3] 栾兆坤, 宋永会. 聚硅酸金属盐絮凝剂的制备和絮凝性能[J]. 环境化学, 1997, 16(6): 534-539.
- [4] 高宝玉, 岳钦艳, 王占生. 聚硅氯化铝(PASC)的形态分布及转化规律[J]. 环境化学, 2000, 19(1): 1-12.
- [5] 袁 斌, 吕 松, 袁世平. 聚硅酸铝絮凝剂的研制及性能研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2001, 33(4): 562-565.
- [6] CRAPPER D R. Brain aluminum distribution in Alzheimer's disease and experimental neurofibrillary degeneration[J]. Science, 1973, 180: 511-513.
- [7] 崔福义, 张霄宇, 冯 琦, 等. 常规水处理混凝沉淀工艺中除浊与除铝的相关性研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2002, 35(3): 52-55.
- [8] 蒋绍阶, 梁建军. 净水中残余铝的危害与控制[J]. 重庆建筑大学学报, 1999, 21(6): 27-30.

(编辑 姚向红)