

# 工业聚合氯化铝的形态分布及混凝效果

宁寻安<sup>1,2</sup> 李润生<sup>3</sup> 温琰茂<sup>1</sup>

(1 中山大学环境科学与工程学院, 广州, 510275; 2 广东工业大学环境科学与工程学院, 广州, 510006;

3 深圳市中润水工业技术发展有限公司, 深圳, 518057)

**摘要** 对铝浓度为  $2.50\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  的聚合氯化铝, 采用 Al-Ferron 络合比色法和烧杯混凝实验对样品的形态分布和混凝性能进行了研究. 结果表明: 三个工业系列样品中 Al 的形态分布规律基本一致,  $\text{Al}_6$  随盐基度的升高而逐渐降低;  $\text{Al}_3$  随盐基度的升高而升高;  $\text{Al}_0$  则先随盐基度的升高而升高, 达到最大值后, 再随盐基度的升高而降低. 同一系列样品在相同加药条件下, 盐基度愈高, 混凝效果愈好,  $\text{Al}_0$  含量愈高, 混凝效果并不一定愈好. 因此, 提高  $\text{Al}_0$  不一定能提高混凝效果, 工业产品的质量控制以及追求目标应当是尽量提高盐基度或  $\text{Al}_3$ , 而不是  $\text{Al}_0$  的含量.

**关键词** 聚合氯化铝, 形态分布, Ferron, 烧杯实验, 盐基度.

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  $\text{Al}_6$  或  $\text{Al}_{13}$  是混凝效果优劣的衡量指标, 因此, 混凝剂制备工艺中应当确保获得最大的  $\text{Al}_6$  或  $\text{Al}_{13}$  含量<sup>[1-11]</sup>. 另有研究者通过研究聚合氯化铝系列工业样品的形态分布, 认为  $\text{Al}_0$  含量先随盐基度的增加而增加, 达到最大值后随盐基度的增加而减少, 盐基度愈高的产品, 混凝效果愈好, 混凝效果与  $\text{Al}_0$  含量并没有明显的正相关关系<sup>[12, 13]</sup>.

本文模拟国内外工业聚合氯化铝的生产条件制得了三个系列 24 个样品. 其盐基度范围较宽 (20%—92%)、浓度较高 (Al 浓度稀释至  $2.50\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ). 采用 Al-Ferron 络合比色法和烧杯混凝实验研究聚合氯化铝的形态分布规律与混凝效果的相关关系, 为聚合氯化铝的理论研究和生产实践中的质量控制提供依据.

## 1 材料与方 法

### 1.1 实验材料

A 系列样品烧杯混凝试验所用的原水于 2005 年 7 月 10 日取自深圳沙河, 浊度为 60.3NTU, pH 值 6.7, 碱度  $84.6\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , 水温  $27^\circ\text{C}$ . B 和 C 系列样品烧杯混凝试验所用的原水于 2006 年 1 月 19 日取自东莞市桥头镇东江, 浊度为 60.3NTU, pH 值 7.08, 碱度  $33.99\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , 水温  $18^\circ\text{C}$ .

A 系列样品: 为纯聚合氯化铝系列样品, 采用分析纯氢氧化铝和盐酸制得, 无其它盐类杂质, 稀释至 Al 浓度为  $2.50\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ .

B 系列样品: 为铝酸钙调整法系列样品之一, 将一定体积一定浓度的氯化铝 (分析纯) 溶液倒入反应容器中, 控制一定的温度, 在强烈搅拌下, 一次性缓慢加入达到预定盐基度所需要的铝酸钙, 搅拌反应, 过滤, 熟化 24h, 得到聚合氯化铝样品. 样品中 Al 浓度稀释至  $2.50\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . 样品中含有氯化钙杂质.

C 系列样品: 为铝酸钙调整法系列样品之二, 制备方法同 B 系列样品, 同时引入  $\text{SO}_4^{2-}$  等多价阴离子, 样品中 Al 浓度稀释至  $2.50\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ .

### 1.2 实验方法

Al-Ferron 逐时络合比色法, 参见文献[4].

烧杯混凝实验: 取 500ml 原水置于烧杯中, 在快速搅拌下 ( $G$  值  $500\text{—}1000\text{s}^{-1}$ ) 投加混凝剂, 反

应 1min 后, 改变搅拌速度 ( $G$  值  $100-10s^{-1}$ ), 继续搅拌 10min, 静沉 10min 后于距上清液液面约 3cm 处吸取混凝沉淀后的净化水测定剩余浊度, 以评价混凝剂的混凝效果.

## 2 结果与讨论

### 2.1 Ferron 逐时络合比色法

A, B, C 三个系列样品在不同盐基度的 Ferron 试验结果见图 1.

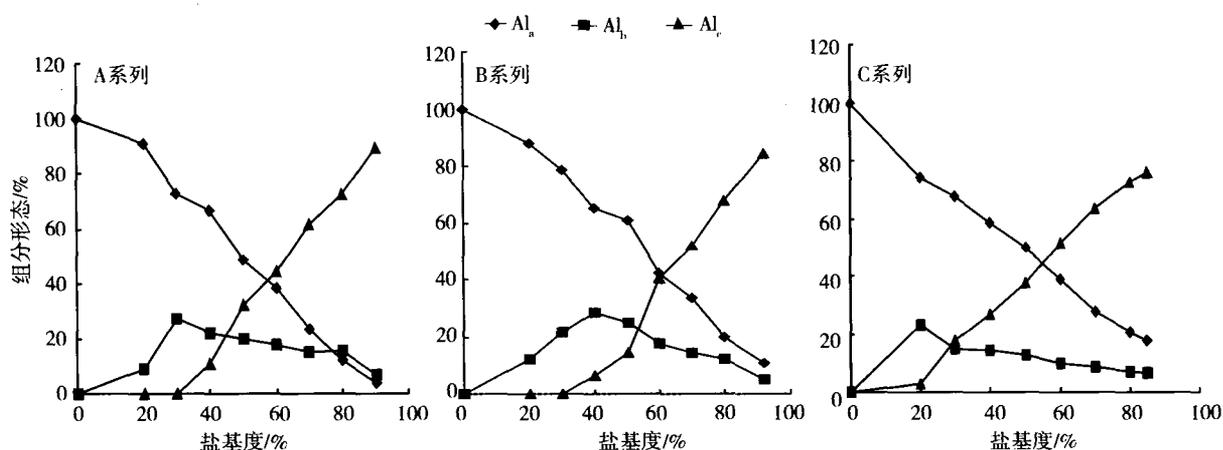


图 1 A, B, C 系列 PAC 的形态分布与盐基度的关系

Fig. 1 Species distribution curves as a function of basicity for series A, B, C of PAC

图 1 实验结果表明: A 系列 8 个样品的盐基度范围为 20%—90%,  $Al_a$  随盐基度的升高而逐渐降低,  $Al_c$  则随盐基度的升高而升高, 盐基度达到 90% 时,  $Al_a$  和  $Al_c$  分别为 3.75% 和 89.37%.  $Al_b$  先随盐基度的升高而升高, 达到最大值后, 则随盐基度的升高而降低,  $Al_b$  的最大值出现在盐基度为 30% 时的 27.15%.

B 系列 8 个样品的盐基度范围为 20%—92%,  $Al_a$  随盐基度的升高而逐渐降低,  $Al_c$  则随盐基度的升高而升高, 盐基度达到 92% 时,  $Al_a$  和  $Al_c$  分别为 10.91% 和 84.15%.  $Al_b$  先随盐基度的升高而升高, 达到最大值后,  $Al_b$  则随着盐基度的升高而降低,  $Al_b$  的最大值出现在盐基度为 40% 时的 28.41%.

C 系列 8 个样品的盐基度范围为 20%—85%,  $Al_a$  随盐基度的升高而逐渐降低,  $Al_c$  则随盐基度的升高而升高, 盐基度达到 85% 时,  $Al_a$  和  $Al_c$  分别为 17.66% 和 75.72%.  $Al_b$  则先随盐基度的升高而升高, 达到最大值后,  $Al_b$  随着盐基度的升高而降低,  $Al_b$  的最大值出现在盐基度为 20% 时的 23.12%.

### 2.2 烧杯实验

A, B, C 三个系列样品不同加药量的烧杯混凝实验结果见图 2.

图 2 结果表明: 同系列的聚合氯化铝样品在相同加药条件下, 上清液剩余浊度随盐基度的增加而减少, 即药品的盐基度愈高, 混凝效果愈好. 而 Ferron 实验结果又表明盐基度高的产品, 其中  $Al_b$  形态并不一定相对较高, 三个系列产品在最高盐基度时, 其  $Al_b$  含量均比低盐基度样品的  $Al_b$  含量低.

相同盐基度的不同系列样品在相同加药量条件下, 总体混凝效果最好的是 B 系列样品, 其次为 C 系列样品, 最差为 A 系列样品, 因此, 目前国产系列样品的混凝效果要优于国外同类产品.

从三个系列样品的混凝效果来看, 虽然盐基度较高时样品的  $Al_b$  含量并不高, 但是混凝效果却随盐基度或  $Al_c$  的升高而不断提高, 因此, 可以推断出  $Al_b$  并不是聚合氯化铝发挥混凝作用的最佳成分, 工业聚合氯化铝的质量控制以及追求目标应当是尽量提高产品的盐基度或  $Al_c$ , 而不是  $Al_b$  含量.

引起聚合氯化铝形态分布差异的根本原因, 在于生产或制作条件的不同. 本文研究的 B 和 C 系列样品均为铝酸钙调整法生产的产品, 铝的水解聚合是在高铝浓度 ( $>2mol \cdot l^{-1}$ )、高温 ( $>100^{\circ}C$ )、短时间 ( $<4h$ ) 条件下进行, 有利于高盐基度、高聚合度的  $Al_c$  形态的生成. 而已有文献中研究的样品大多采用慢速滴碱法在实验室制作, 铝的水解是在低铝浓度、室温、长时间滴定条件下进行, 这些

条件有利于  $Al_b$  形态的生成. 工业产品混凝效果的优劣可以用盐基度或  $Al_c$  来描述, 即产品的盐基度或  $Al_c$  愈高, 混凝效果愈好, 而不是  $Al_b$  含量愈高, 混凝效果愈好.

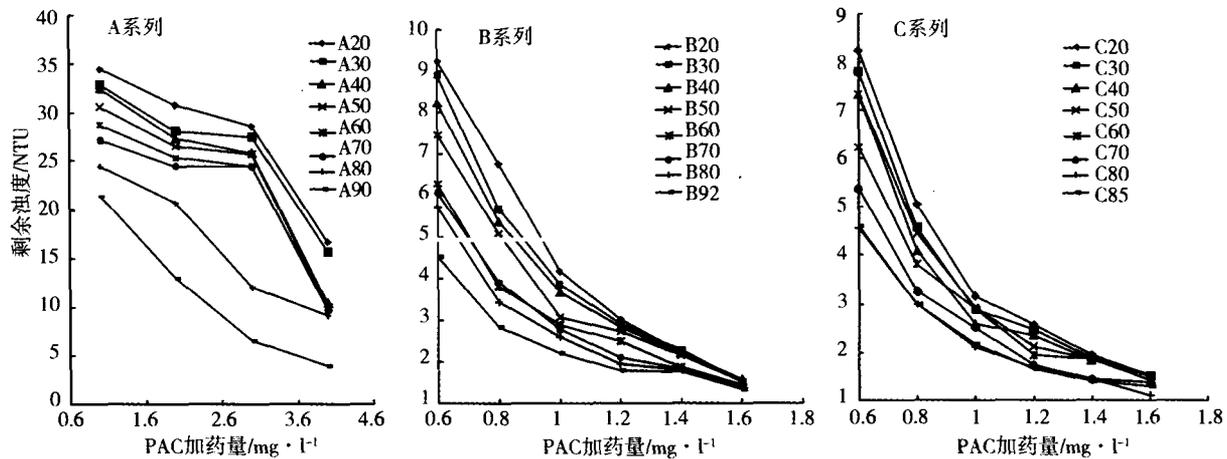


图 2 A, B, C 系列 PAC 样品处理原水的混凝效果

Fig. 2 The efficiency of treating river water by series A, B, C of PAC

### 3 结论

(1) A, B, C 三个系列工业样品的形态分布规律基本一致:  $Al_c$  随盐基度的升高而逐渐降低;  $Al_b$  随盐基度的升高而升高;  $Al_a$  先随盐基度的升高而升高, 达到最大值后, 则随盐基度的升高而降低.

(2) 盐基度是表征聚合氯化铝形态和性能的重要指标, 聚合氯化铝工业产品的质量控制在追求目标不应当是使  $Al_b$  含量最大化, 而应当尽量提高产品的盐基度或  $Al_c$ .

(3) 引起聚合氯化铝形态分布差异的根本原因, 在于所研究样品的生产或制作条件的不同.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Gerhard Furrer, Christian Ludwig, PAUL W Schindler, On the Chemistry of the Keggin  $Al_{13}$  Polymer [J]. *Colloide Interface Sci.*, 1991, **149** (1): 56—67
- [ 2 ] Parker D R, Bertsch P M, Formation of the " $Al_{13}$ " Tridecameric Polycation under Synthesis Conditions [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1992, **26**: 914—921
- [ 3 ] 汤鸿霄, 栾兆坤, 聚合氯化铝与传统混凝剂的凝聚-絮凝行为差异 [J]. *环境化学*, 1997, **16** (6): 497—504
- [ 4 ] 冯利, 栾兆坤, 汤鸿霄, 铝的水解聚合形态分析方法研究 [J]. *环境化学*, 1993, **12** (5): 373—378
- [ 5 ] 栾兆坤, 汤鸿霄, 于忱非, 混凝过程中铝与聚合铝水解形态的动力学转化及其稳定性 [J]. *环境科学学报*, 1997, **17** (3): 321—327
- [ 6 ] 王东升, 汤鸿霄, 栾兆坤, 颗粒物悬浮体系中聚合氯化铝凝聚絮凝形态表征 (I) Al-Ferron 法的应用研究 [J]. *环境化学*, 1999, **20** (5): 1—5
- [ 7 ] 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, I. Al-Ferron 逐时络合比色法研究 PACS 中铝的形态分布及转化规律 [J]. *环境化学*, 2000, **19** (1): 1—7
- [ 8 ] 高宝玉, 岳钦艳, 王炳建等, 高  $Al_{13}$  纳米聚合氯化铝的结构表征及混凝效果 [J]. *中国环境科学*, 2003, **23** (6): 657—660
- [ 9 ] 高宝玉, 王燕, 岳钦艳等, 聚合铝基复合絮凝剂的电荷特性及絮凝作用 [J]. *环境科学*, 2003, **24** (1): 103—106
- [ 10 ] 高宝玉, 张子健, 马建伟等, 固固共混法制备聚合氯化铝混凝剂 [J]. *环境化学*, 2005, **24** (5): 569—572
- [ 11 ] 赵华章, 蔡固平, 栾兆坤, 高浓度聚合氯化铝的合成及其形态分布与转化规律 [J]. *环境科学*, 2004, **25** (5): 80—83
- [ 12 ] 李润生, 李凯, 聚合氯化铝水解形态与混凝效果研究 [J]. *中国给水排水*, 2002, **18** (10): 45—48
- [ 13 ] 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

## SPECIES DISTRIBUTION AND COAGULATION EFFECT OF INDUSTRIAL POLYALUMINUM CHLORIDE

NING Xun-an<sup>1,2</sup> LI Run-sheng<sup>3</sup> WEN Yan-mao<sup>1</sup>

(1 School of Environmental Sciences & Engineering, Sun Yat University, Guangzhou, 510275, China;

2 School of Environmental Sciences & Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou, 510006, China;

3 Shenzhen ZhongRun Water Industry Technology Development Co., Ltd., Shenzhen, 518057, China)

### ABSTRACT

The species distribution of the specimens has been systematically studied by using Al-ferron timed complexation spectrophotometry, and the coagulation performance of the specimens is also characterized by jar tests. The results show that the Al species distribution of the three series of industrial specimens is consistent on the whole.  $Al_a$  decreases gradually with the rising of the basicity, while  $Al_c$  increases with the increase of the basicity, and  $Al_b$  goes up with the rising of basicity at first, but after reaching the maximum value, it decreases with rising of the basicity. For specimens from the same series with the same dosage, the higher the basicity is, the better the coagulation effect is. But it is not a fixed rule that the higher  $Al_b$  concentration is, the better the coagulation effect is. Therefore increasing the  $Al_b$  concentration can't ensure to enhance the coagulation effect. The aim of quality control of industrial polyaluminum chloride production is not to seek for the maximization of the  $Al_b$  concentration, but to increase the basicity or  $Al_c$  of the products as high as possible.

**Keywords:** polyaluminum chloride, species distribution, Ferron, jar tests, basicity.

## 《环境化学》编辑部网站于 2006 年 1 月 1 日开通

为了适应当今科技期刊网络化、数字化的要求,本刊初步建立在线投稿、查询系统,并开通《环境化学》编辑部网站(<http://hjhx.rcees.ac.cn>)。该采编系统的使用和网站的开通,既方便作者在线投稿、及时查询稿件审理情况,又可以缩短稿件处理周期,提高报道的时效性。本网站还将及时刊登本刊最新信息,方便读者及时了解本刊动态;通过本网站可以查看本刊各期论文目录。

欢迎广大读者登陆《环境化学》网站,如果您在使用过程中有什么建议、问题,请及时与编辑部联系([hjhx@rcees.ac.cn](mailto:hjhx@rcees.ac.cn))。希望网站的开通能够给您的学习和科研工作提供帮助。

感谢各位作者、读者对本刊的支持和厚爱。

《环境化学》编辑部