

用流动电流技术研究聚硅氯化铝混凝剂的电动特性

高宝玉¹,王占生²,汤鸿霄³ (1.山东大学环境工程系,山东 济南 250100; 2.清华大学环境科学与工程系,北京 100084; 3.中国科学院生态环境中心国家重点水化学实验室,北京 100085)

摘要: 采用流动电流(SC)技术,研究比较了聚硅氯化铝(PASC)与聚合氯化铝(PAC)的电动特性.研究表明,在 PASC 中,由于带负电荷的聚硅酸与铝水解聚合产物间的相互作用,使得 PASC 的电中和能力较 PAC 有所下降,其下降程度与 PASC 的碱化度(B)和 Al/Si 摩尔比密切相关,B 值和 Al/Si 摩尔比越小,则 PASC 的电中和能力就越弱.制备工艺对 PASC 的电中和能力略有影响.

关键词: 聚硅氯化铝(PASC)混凝剂; 流动电流(SC); 电动特性; 碱化度(B); Al/Si 摩尔比

中图分类号: X123 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(1999)06-0522-04

Electrokinetic characteristic of polyaluminum silicate chloride flocculant by streaming current measurement. GAO Bao-yu¹, WANG Zhan-sheng², TANG Hong-xiao³ (1.Department of Environmental Engineering, Shandong University, Jinan 250100,China; 2.Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3.State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry,Research Center for Eco-Environmental Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China). *China Environmental Sciences*. 1999,19(6): 522~525

Abstract: The electrokinetic characteristics of polyaluminum silicate chloride flocculant (PASC) and polyaluminum chloride (PAC) were studied and compared by streaming current (SC) technique. The outcome results shows that the interaction between polysilicic acid with negative charge and hydrolyzed aluminum species results in the decrease of the charge-neutralizing ability of PASC as in comparison with PAC, the charge-neutralizing ability of PASC has close relation with the basicity (B) and Al/Si molar ratio in PASC. The less the B value and Al/Si molar ratio, the lower the charge-neutralizing ability of PASC. The preparation technique for PASC affects the charge-neutralization of PASC to a little extent.

Key words: polyaluminum silicate chloride flocculant (PASC); streaming current (SC); electrokinetic characteristic; basicity (B); Al/Si molar ratio

对无机高分子混凝剂而言,水处理中混凝过程的研究包括两个方面:一是作为混凝剂的无机金属盐的水解—聚合过程、水解聚合形态及转化规律的研究;二是混凝剂水解产物作用于胶体颗粒引起胶体脱稳过程研究.由于胶体颗粒的脱稳状况与投加混凝剂的荷电情况密切相关,所以在第二个问题的研究中,往往把混凝剂本身的电动特性作为一个首要且十分重要的研究内容.目前,流动电流(Streaming Current,SC)测定技术和显微电泳技术已作为研究混凝剂电动特性以及判断混凝效果的两个重要手段^[1-3].显微电泳技术是在一外加电场下观察带电颗粒的移动速度,进而可计算出胶体颗粒的 zeta 电位,这是反映胶体电动特性的重要参数的一种技术,可作为水处

理混凝过程中投药后胶体物质脱稳程度的有效指标,同时也是研究和探讨混凝机理的重要方法.但 zeta 电位的测定在一般情况下存在着测定困难、精度较低、重复性较差、无法用于在线和连续监测等缺点,所以近年来,SC 这一电动参数逐渐被广泛用于研究混凝剂的电动特性以及混凝剂对胶体颗粒表面的电荷作用效果^[2,4].水体中所有电动现象都是由双电层中的电荷随液体作相对于固体表面流动引起的.zeta 电位是胶体迁移时与溶液间滑动界面处的电位,代表表面运

收稿日期: 1999-03-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59878036); “九五”国家科技攻关项目(96-909-03-02)

动时双电层中的扩散层与固定层相对分离的结果^[2]。所以,zeta 电位与 SC 具有理论上的线性相关特性^[5],SC 和 zeta 电位都可以定量反映无机混凝剂在水中的荷电情况以及对胶体颗粒表面的电荷作用效果。

本文采用流动电流测定技术,研究比较了聚硅氯化铝(PASC)与聚合氯化铝(PAC)水解聚合产物的电动特性,为进一步研究 PASC 的混凝效果及作用机理奠定了理论基础。

1 仪器和方法

1.1 仪器

Orion720 型精密 pH 计,SC-30S 型流动电流检测器(SCD)。

1.2 PASC 的制备

分别采用共絮法和复合法制备 PASC(共)和 PASC(复),详见文献[6]。

1.3 SC 测定方法^[2]

在一容积为 2.5L 的烧杯中注入 2L 1:1 的自来水和去离子水后,将流动电流检测器探头全部浸入水中,并插入 pH 电极。实验过程用磁力搅拌器进行快速搅拌,开启 SCD,待稳定后记录其初始 SC 值、pH 值及相应流动电流变化。实验中,用 0.1 mol/L HCl 或 NaOH 溶液调节 pH 值至稳定的。

2 结果与讨论

2.1 PASC 与 PAC 样品的 SC 值比较

图 1~图 3 是分别向水中投加不同碱化度(B)的 PAC 和不同 B 值及 Al/Si 摩尔比的 PASC 后 SC 响应值随投加浓度的变化。由于 SC 实际上是水中胶体微粒在探头表面的吸附并产生双电层结构的结果,而固体探头的表面一般均带负电荷,因此 SC 初始负值即为活塞柱表面电荷值。由图 1~图 3 可见,PAC 及 PASC 的 SC 响应值均随其投加量的增加而逐渐升高。当投加量相同时,同一 B 值的 PAC 的 SC 响应值均高于 PASC 的响应值。Al/Si 摩尔比越高,PASC 的 SC 响应值就越大;Al/Si 摩尔比相同时,随着 B 值的增加,,PASC(共)

与 PASC(复)之间 SC 的差值逐渐缩小。说明向铝盐中引入带负电荷的聚硅酸后,其 SC 响应值降低。且引入的聚硅酸越多,产品的电荷值下降越多,制备工艺对 PASC 的荷电情况有影响,随着 B 值的升高,制备工艺的影响则不明显。上述 B 值、Al/Si 摩尔比及制备工艺对样品 SC 响应值的影响情况可由在等电点(SC=0)时各样品所需的投加量表示出来(表 1)。从表 1 看出,当 SC=0 时所需投加的样品量随 B 值的升高而逐渐降低。当 B 值相同时,则需投加较 PAC 更多的 PASC 样品量才能达到 SC=0 的等电点,且 Al/Si 摩尔比越低,需投加的 PASC 样品量就越多;达等电点时 PAC 与 PASC 投加量之间的差值随 B 值的增大而减小。制备工艺对低 Al/Si 摩尔比的 PASC 样品的电中和能力影响较大,但对高 Al/Si 摩尔比的 PASC 样品的影响较小。

表 1 溶液的 SC=0 时各样品所需的投加量

Table 1 The required dosage of coagulants at SC=0

碱化度(B)	样品	投加量(mg/L)
B=1.0	PAC	0.04
	PASC(共) Al/Si=5	0.107
	PASC(共) Al/Si=10	0.07
	PASC(共) Al/Si=15	0.053
B=1.5	PAC	0.035
	PASC(共) Al/Si=5	0.067
	PASC(复) Al/Si=5	0.058
	PASC(共) Al/Si=10	0.046
	PASC(复) Al/Si=10	0.039
	PASC(共) Al/Si=15	0.037
	PASC(复) Al/Si=15	0.036
	PAC	0.028
B=2.0	PASC(共) Al/Si=5	0.048
	PASC(复) Al/Si=5	0.060
	PASC(共) Al/Si=10	0.034
	PASC(复) Al/Si=10	0.036
	PASC(共) Al/Si=15	0.031
	PASC(复) Al/Si=15	0.032
	PAC	0.024
	PASC(共) Al/Si=5	0.041
B=2.5	PASC(共) Al/Si=10	0.033
	PASC(共) Al/Si=15	0.030

虽然在上述实验中所检测出的 SC 值是活塞与混凝剂二者综合作用的结果,但它却直接反映了 PAC 与 PASC 混凝剂在投加到水中后的水解聚合形态所带电荷电量的差别,反映了 B 值、

Al/Si 摩尔比和制备工艺对混凝剂水解聚合产物的荷电量的影响情况。

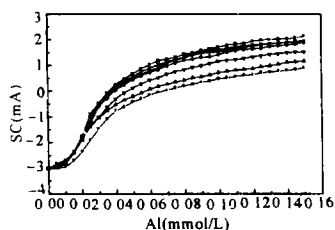


图1 B=1.0 时 PAC 与 PASC(共)的 SC 随浓度的变化
Fig.1 The variances of SC value of PAC and PASC with dosage at B=1.0

■—PAC ●—PASC Al/Si=5.0 B=1.0 ▲—PASC Al/Si=10.0 B=1.0
—▼—PASC Al/Si=15.0 B=1.0 ◆—PASC Al/Si=10.0 B=2.0
—+—PASC Al/Si=5.0 B=2.0 —×—PASC Al/Si=15.0 B=2.0

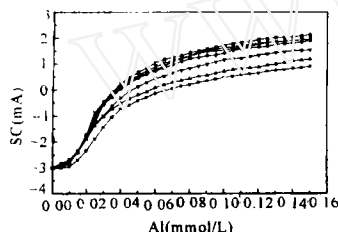


图2 B=1.5 时 PAC 与 PASC(共)和 PASC(复)的 SC 随浓度的变化

Fig.2 The variances of SC value of PAC and PASC with dosage at B=1.5
图例同图1

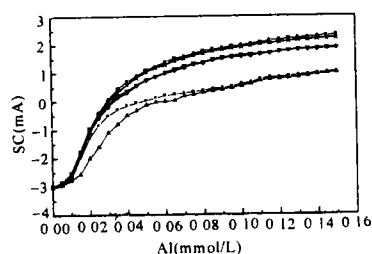


图3 B=2.0 时 PAC 与 PASC(共)和 PASC(复)的 SC 随浓度的变化

Fig.3 The variances of SC value of PAC and PASC with dosage at B=2.0
图例同图1

2.2 PAC 与 PASC 水解产物的 SC 值与溶液 pH 值的关系

当向水中投加 0.15mmol/L 的混凝剂后,充分混合并在流动电流值稳定不变时,逐渐滴加稀 HCl 或稀 NaOH 溶液,并检测其 SC 值随 pH 值的变化,结果见图 4,图 5。

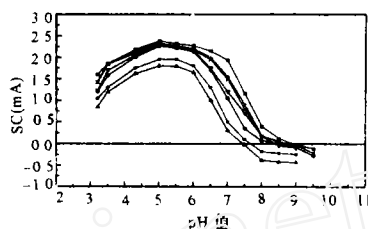


图4 B=2.0 的 PAC、PASC(共)和 PASC(复)的 SC 值随 pH 值的变化

Fig.4 Variance of SC of PAC and PASC with pH value at B=2.0

图例同图1

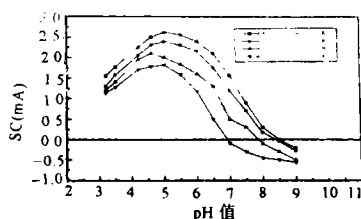


图5 Al/Si=10 时不同 B 值的 PASC(共)的 SC 值随 pH 值的变化

Fig.5 Variance of SC of PASC with pH at Al/Si=10 and different B value

由图 4 可见,PAC 与 PASC 样品的 SC 值随 pH 值的变化规律是一致的,但 PASC 样品的 SC 值响应值低于 PAC 样品的 SC 响应值.在 $\text{pH} < 5.0$ 的酸性水溶液中,混凝剂样品水解产物的 SC 值随 pH 值的升高而增加,pH 值为 5.0~6.0 时,SC 达最大值,然后随 pH 值的升高而降低.由图 5 可知,对于 B=2.0 的混凝剂样品,PAC 的 SC 响应值最大,在 pH 值为 8.9 左右时 $\text{SC}=0$,PASC 的响应值随 Al/Si 摩尔比的降低而逐渐下降,且复合法制备的样品其 SC 值下降的幅度大于共聚法制备样品的 SC 值下降幅度,PASC(共)与 PASC(复)样品间 SC 的差值随 Al/Si 摩尔比的降低而增大.当 Al/Si=15 时,PASC(共)与 PASC(复)都在 pH

值为 8.7 左右时 $SC=0$; 当 $Al/Si=10$ 时, PASC(共) 与 PASC(复) 都在 pH 值为 8.4 左右时 $SC=0$; 而对 $Al/Si=5.0$ 的 PASC 样品, PASC(共) 与 PASC(复) 分别在 pH 值为 7.6 和 7.4 左右时 $SC=0$ 。由图 5 可知, 对于 $Al/Si=10$ 的 PASC(共) 样品, 其 SC 响应值随 B 值的升高而增加, B 值分别为 1.0、1.5、2.0 和 2.5 时, $SC=0$ 时的 pH 值则分别为 6.9、7.9、8.4、和 8.5 左右。图 4、图 5 进一步表明了 B 值、 Al/Si 摩尔比及制备工艺都影响 PASC 混凝剂水解产物的荷电量。

3 结论

PASC 是一阳离子型无机高分子混凝剂, 与 PAC 比较, 由于在 PASC 中引入了带负电荷的聚硅酸, 并且由于聚硅酸与铝水解聚合产物间的相互作用^[7], 使得 PASC 达到等电点时的 pH 值向低 pH 值方向移动, 其移动幅度密切与 Al/Si 摩尔比和 B 值有关。当 B 值和 Al/Si 摩尔比越低, 达到等电点时的 pH 值就越低。制备工艺对 PASC 的电中和能力稍有影响。

所以, 在 PASC 的制备中, 应该控制适宜的 Al/Si 摩尔比, 否则, 由于其电中和能力下降较大, 会影响其混凝效果。

参考文献:

- [1] Black A P, Chen C. Electrophoretic study of coagulation and flocculation of river sediment suspensions with aluminum sulfate [J]. J. Am. Water Works Ass., 1965, 57: 354-360.
- [2] 曲九辉. 流动电流特性的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨建筑工程学院, 1992.
- [3] Tang H X, Luan Z K. Features and mechanism for coagulation-flocculation processes of polyaluminum chloride [J]. J. Environ. Sci., 1995, 7(2): 204-211.
- [4] Qu J H. Electrokinetic chemical characteristics of humic and dannaic acids effecting on the natural water and its coagulation [J]. J. Environ. Sci., 1997, 9(1): 71-79.
- [5] Dentel S K. Coagulation control in water treatment [J]. CRC Critical Reviews in Environmental Control, 1991, 21(1): 41-47.
- [6] 高宝玉, 王占生, 汤鸿霄. 聚硅氯化铝(PASC)混凝剂的颗粒大小及分子量分布[J]. 中国环境科学, 1999, 19(4): 297-300.
- [7] Rowatt E, Williams R J P. The interaction of aluminum with silicic acid in the presence and absence of a phosphorylated protein [J]. Coordination Chemistry Reviews, 1996, 149: 167-177

作者简介: 高宝玉(1961-), 男, 山东鄄城人, 博士, 山东大学环境工程系副教授, 主要从事水处理药剂及工业废水治理的研究工作。先后主持或参加了国家自然科学基金课题“新型混凝剂聚硅氯化铝的制备及性能”, 国家“九五”科技攻关专题“水厂絮凝技术集成化系统”, 国家环境保护总局科技三项费用课题“环境样品微波溶解器的研制”, 中国石化总公司科技项目“聚硅氯化铝混凝剂处理炼油厂含油废水”, 山东省科技项目“高效多功能有机高分子絮凝剂的研制及中试”, 山东省自然科学基金“聚硅硫酸铝混凝剂的研究”等课题的研究工作, 获省、部级奖励多项, 发表论文 70 余篇。

洛夫运河事件的教训

70 年代末期发生的洛夫运河(Love Canal)事件是典型的震惊世界的化学毒性物质污染土地的事件, 由此而引发了美国国会的过度反应并制订了超级基金(Superfund)法。在将近 20 年的诉讼后, 当时的 Hooker 化学公司(现在是西方化学公司的一部分)在 1999 年 4 月底开始了与纽约州就其第 4 项也是最后一项污染的最终安排。1941~1953 年 Hooker 公司在 1894 年建于尼亚加拉瀑布市附近的 Thomas Love 运河的一条沟渠中处置其化学废物, 从 1953 年 Hooker 公司以 1 美元将该处出售给尼亚加拉瀑布城教育局。最后在此处建了一所学校, 在填平的运河附近造了居民住宅。1976 年冬天大雪融化, 伴随的是 1977 年多雨的春天和夏天。到 1978 年, 地下水位上升, 使堆放的化学品冲刷进污水管道、冲刷到街上、进入居民家的地下室。美国司法部环保执法副主管 Bruce Geller 叙述了洛夫运河事件的教训。首先 Hooker 公司出售该处是一个错误, 当时 Hooker 公司自己的工程师也曾就此发出警告。其次, 洛夫运河事件表明美国要有一个适当资助的有害废物清除系统, 还有洛夫运河事件突出表明各级政府需要有好的协调和交流。

江 英 摘自《Chemical. & Engineering News》, May 10, 31(1999)