

无机高分子絮凝剂絮凝机制的研究进展

万鹰昕,程鸿德

(中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室,贵州 贵阳 550002)

摘要:近年来无机高分子絮凝剂的研究已成为水处理药剂研究的热点。本文概述近年来无机高分子絮凝剂絮凝机理的研究进展,包括我们所最近研制的三系列含水聚硅酸铝铁钠废水净化剂,它们的优缺点及其絮凝机理。重点阐明研制絮凝剂时通常采用共存阴离子和活性硅酸与铝盐或/和铁盐的聚合作用,并探索絮凝剂中各组分对絮凝剂的絮凝效果的贡献。

关键词:无机高分子絮凝剂;铝铁共聚物 含水聚硅酸铝铁钠废水净化剂

中图分类号:O635 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-2802(2001)01-0062-04

絮凝沉降法是目前国内外常用的提高水质处理效率的一种简便的水质处理方法。在现代用水和废水处理中,絮凝剂的种类不下两三百种,分为无机及有机两大类。有机类的品种很多,主要是高分子化合物,但应用不如无机类广。无机类主要是铝和铁的盐类及其水解聚合产物,应用相当广。目前,许多研究者在纯铝盐、铁盐絮凝剂的基础上做了进一步改进,主要可归纳为两个方面:一是在铝盐或铁盐的制造过程中引入一种或一种以上的阴离子,从而在一定程度上改变聚合物的组成和结构,研制出新型絮凝剂。二是依据协同增效的原理将铝盐和铁盐与一种或多种的其它化合物(包括有机的和无机的)复合制得新型高效絮凝剂^[1]。

由于无机高分子絮凝剂比低分子絮凝剂处理效果更好,且生产成本和价格相对较低,因此在水处理中已逐渐成为主流药剂。

1 无机高分子絮凝剂的研制进展

无机高分子絮凝剂是60年代后期才兴起来的,但发展很快。近年来出现的无机高分子絮凝剂品种很多,就其主要化学成分而言,一般都是铝盐和铁盐在水解过程的中间产物与不同阴离子和负电溶胶的聚合物,即各种类型的羟基多核络合物或无机高分

子化合物。实质上,就是利用这种羟基化的有更高聚合度的聚铝、聚铁、聚硅及其复合聚合体的絮凝作用,而达到废水处理的效果。

近年来,研制和应用聚合铝、铁、硅及各种复合型絮凝剂成为热点。在我国已逐步形成系列:阳离子型的有聚合铝(聚合氯化铝 PAC、聚合硫酸铝 PAS)、聚合铁(聚合氯化铁 PFC、聚合硫酸铁 PFS);阴离子型的有聚合硅(活化硅酸 ASI、聚合硅酸 PSD);无机复合型的有聚合铝铁(聚合氯化铝铁 PAFC、聚合硫酸铝铁 PAFS)、聚合硅酸铝(聚硅酸氯化铝 PASC、聚硅酸硫酸铝 PASS)、聚合硅酸铁(聚硅酸氯化铁 PFSC、聚硅酸硫酸铁 PFSS);我所最近研制成功的聚合硅酸铝铁(聚硅酸氯化铝铁 PAFSC、聚硅酸硫酸铝铁 PAFSS)。国内已有数十种专利,其中部分已被德温特的《世界专利索引》及美国《化学文摘》等所收录。

在国外,Sato 等人^[3]在1993年研制了一种新型混凝剂,他们在 $Al_2(SO_4)_3$ 中加入硅、磷、和/或硼作为稳定剂,再加入一些碱土金属钙、钡和锶的氧化物、氢氧化物或碳酸盐,用于废水处理。Narkeev^[4]用 H_2SO_4 处理北哈萨克斯坦的铝矾土,得到铁-铝的共聚物,用于废水处理中取得良好效果。国内也有利用以含铝铁的煤矸石、高岭土、铝矾土等为主要原料

制备的聚合氯化铝铁(PAFC),它兼有铝盐和铁盐的特性,反应速度快、沉降快、除浊效果好。但对矿石和矿渣为原料生产的废水处理药剂,其重金属含量和引起的环境负效应作重点考虑。另外,也有人^[5]将硫酸铁和硫酸铝加入到活化硅酸中,制备出聚硅酸铝铁,应用于实际废水的处理,具用药量少,絮体沉降性能良好,应用pH范围宽等优点。

2 各类无机高分子絮凝剂的优缺点

3.1 阳离子型絮凝剂的优缺点

这种絮凝剂具有很好的电中和效应。主要有铝盐絮凝剂和铁盐絮凝剂。自1884年美国开发使用硫酸铝(AS)以来,铝盐絮凝剂在水处理工业中占有重要地位。到20世纪60年代,聚合氯化铝(PAC)以其优越的净水性能被广泛使用。但用铝盐处理过后的饮用水中,若残留铝量过高会对人体健康有影响,并且由于沉降速度慢,污泥疏松、体积大。铁盐絮凝剂形成的絮体比重和强度较大,沉降性好、压缩脱水性能强,净水效果显著,受水温影响小,pH适用范围广,价格便宜,对某些原水(如硬水)有较好的处理效果。但其聚合时酸性强,对设备要求抗酸性,有时处理后的水带橙黄色。

3.2 阴离子型絮凝剂的优缺点

阴离子型絮凝剂ASI和PSI已有60多年的历史。由于比重大,所产生的絮体沉降快,在低温、低浊水的处理中有良好的效果。但由于硅酸溶胶具有强烈的缩聚作用,随缩聚反应的进行,分子量不断增大,最终转化为高分子凝胶,失去其混凝活性。因而活性硅酸不能长期存放,必须现场配置使用,从而降低其实用价值。另外,活性硅酸是阴离子无机高聚物,胶体的电中和作用较弱。不稳定性和阴离子性等特性在一定程度上制约了活性硅酸在废水处理中的应用。

3.3 无机高分子复合絮凝剂

它是结合阳离子型和阴离子型两类絮凝剂的优点所开发的一类新型絮凝剂。它是几种阳离子絮凝剂的复合(如PAFC、PAFS),或者是在阳离子型无机高分子混凝剂中引入了带负电荷的聚硅酸(如PASI、PAFSI、PFSI、PAFP)。大多数的复合絮凝剂都为阳离子型,但也可根据需要配制成阴离子型絮凝剂,1999年,作者曾对配制的聚硅酸氯化铝铁

(PSAFC)进行电泳实验,发现其中 $\text{SiO}_2/[\text{Al},\text{Fe}]_T$ 为1:1和1:2的絮凝剂带正电, $\text{SiO}_2/[\text{Al},\text{Fe}]_T$ 为2:1的絮凝剂带负电。此外,其保存时间可达到3个月以上。它用于印染废水和造纸废水的处理也取得了良好的效果:前者色度去除率可达95%以上,COD去除率可达85%。造纸废水的处理这两项指标分别为80%以上与70%。总之,无机复合高分子主要为铝铁复合絮凝剂,它的主要生产原料铝盐和铁盐均是廉价的传统无机絮凝剂,生产工艺简单,有利于开发利用。

3 絮凝机制研究进展

在絮凝剂中存在各种组分,每一组分对絮凝剂的理化性质和凝聚-絮凝效果都会产生一定影响,有可能是正效应,也有可能是负效应。因此,如何最大限度地发挥其正效应、降低负效应,优化絮凝剂的组成就成了当前絮凝剂研究的焦点。尤其是在絮凝剂的研制过程中,要注意产品的化学组成特征等基础研究。

当前絮凝剂新产品的研制发展很快,但其絮凝机制的研究却相对滞后,在一定程度上又制约了高效絮凝剂的进一步发展。下面以铝盐与铁盐为例叙述其絮凝机制研究方面的进展。

铝盐和铁盐在水溶液中,主要产生水解—络合—聚合—胶凝—沉淀等系列反应过程。近年来,许多研究者对它们与各种阴离子、溶胶结合的形态结构及铝铁共聚物的形态结构进行了有益的探索。

(1) Fiessinger等^[6]的研究证实,共存阴离子是影响铝盐形态结构的重要因素,主要阴离子与Al离子的配位亲合性排列顺序为: $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ 。Stol和De Bruyn^[7]对Al()-负一价阴离子(如 Cl^- 、 NO_3^-)体系做了实验研究,表明 Cl^- 和 NO_3^- 等负一价共存阴离子不影响Al()溶液的水解-沉淀过程。研究证实,聚合氯化铝中加入适量 PO_4^{3-} 及 SO_4^{2-} 可提高混凝效果。 PO_4^{3-} 对Al()和Fe()的水解反应及其变化规律有很大影响, PO_4^{3-} 参与了Al()和Fe()的水解-聚合反应,并能在金属原子间架桥,形成多核络合物,使溶液性质发生了从量变到质变的过程。形成新形态结构的主要特征表现为大分子、高电荷^[8~11]。当在聚合铝中引入硫酸盐后, SO_4^{2-} 的增聚作用提高了PAC的聚合度,因

为硫酸根可以通过氢键作用把 PAC 分子连接起来。经高宝玉等^[12~14]研究, SO_4^{2-} 的量及溶液的 pH 值对 Al 的聚合作用有很大影响, pH 值越高, $\text{Al}/\text{SO}_4^{2-}$ 摩尔比越小, 铝的水解聚合大分子及胶体粒子所占比例就愈大。由上述可见, 加入共存阴离子的目的是增大絮凝剂的分子量, 并使铝铁的形态结构呈无机高分子聚合物。

(2) 活化硅酸尽管是在 20 世纪 30 年代后期作为絮凝剂开始在水处理中才得到应用的, 但由于其阴离子性, 电中和作用较弱, 对胶粒的絮凝是通过吸附架桥作用来完成的, 并且在储存时易析出硅胶而失去絮凝性能, 因而不能长期存放, 限制了它的应用。自 60 年代以来, 絮凝科学的热点之一是利用高价离子的盐效应, 制备含金属离子的高稳定活性硅酸。含金属离子的聚硅酸是为了克服活化硅酸的弱点, 研制出一种新型无机高分子物质。向硅酸溶胶中加入某些金属离子, 不仅可以阻止或减缓硅酸的缩聚过程, 延长硅酸溶胶的存放时间, 还可改变硅酸溶胶的电位, 增强电中和并压缩胶粒双电层而产生混凝作用, 从而改善絮凝性能。其中加入的金属离子与活性硅酸的摩尔比, 对制备的絮凝剂性能有重大影响。当絮凝剂中以活性硅为主时, 其电位为负的阴离子型絮凝剂, 反之则为阳离子型絮凝剂, 它们在水处理中的絮凝机理也不同。国外于 20 世纪 90 年代初, 首先发表聚硅酸硫酸铝絮凝剂研制成功的报道, 在国内高宝玉等^[15~20]研究了含一定 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的聚硅酸(聚硅酸硫酸铝 PASS)。实验结果表明聚硅酸对高价阳离子具有一定的络合和吸附作用。含铝离子的聚硅酸的絮凝作用, 是由铝盐与结合铝离子硅酸一起造成的, 且絮凝效果与铝离子的含量有关。在中性条件下, 当 $\text{Al}^{3+}/\text{SiO}_2$ 摩尔比为 1 时絮凝效果最佳。对聚硅氯化铝(PASC)的研究发现, 碱化度和 Si/Al 摩尔比影响 PASC 形态特征和水解产物的电位。但对铝铁混凝剂来说, 阴离子型的硅聚合物的加入, 将会加强铝、铁聚合物的粘结能力, 也会使总体电荷降低, 从而减弱了电中和能力。例如, 实验中当 $\text{Al}^{3+}/\text{SiO}_2$ 摩尔比大于 1.5 时, 聚硅酸硫酸铝属阳离子型絮凝剂, 当 $\text{Al}^{3+}/\text{SiO}_2$ 摩尔比小于 1.2 时, 聚硅酸硫酸铝为阴离子型絮凝剂。在水处理中, 应根据不同水质, 选择适当的硅与铝铁的比例。

(3) 铝盐絮凝剂与铁盐絮凝剂各有其优缺点。铁絮凝剂原料价廉易得并凝聚沉淀速度快, 无残留毒性等, 但水解聚合速度极快而不易控制; 聚合铝具有高效絮凝效能, 但沉降速度相对较慢, 水解聚合速度缓慢而易控制。因此, 许多研究者^[21~25]为开发更好的絮凝剂进行了铝铁共聚理论及应用研究。铝盐与铁盐复合共聚后一系列性质均发生变化, 既不同于聚合铁, 也有别于聚合铝, 说明铝盐和铁盐之间不是机械混合。研究发现, 铝铁聚合物在溶液中的存在状态决定于溶液的 pH 值随 pH 值差别而有不同形态的水解产物。在铝铁共聚过程中, 铁离子具有相对高的活性, 因而铝铁共聚物的水解聚合先铁而后铝, 在水解聚合过程中, 通过羟基桥连作用将铝铁从不规则到相对规则的排列次序键连在一起, 取决于 $n_{\text{Al}}/n_{\text{Fe}}$, 比值越接近, 共聚排列次序越好。

为了使人们有一个更好的生存环境, 首先必须让现代人能使用上洁净的水; 水处理药剂的开发研究就显得格外重要。聚硅酸铝铁无机高分子絮凝剂以其原料来源广泛, 生产工艺简单, 价格低廉, 优良的絮凝效果正日趋受到关注。同时, 在开发新型无机高分子复合絮凝剂的过程中, 还必须重视和加强絮凝机制的研究, 以便研制高效、质优、价廉的新型絮凝剂, 为改善人类赖以生存的水环境质量做出贡献。

参考文献:

- [1] 吴早春, 胡勇有, 王忠民, 等. 新型混凝剂聚磷酸铝在污水处理中的特性[J]. 工业水处理, 1996, 16(5): 15 - 17.
- [2] 汤鸿霄. 羟基聚合氯化铝的絮凝形态学[J]. 环境科学学报, 1998, 18(1): 1 - 10.
- [3] Sato Kazuo, Yorifuji Masayuki. Nibu, Mitsuo et Kokai Tokkyo koho Jp 05, 306, 120, 19[P]. Nov. 1993.
- [4] Narkeev S, Telesh. S, A D Kompleksn, Jspolz[J]. Møner. syrya, 1994(5): 51 - 55.
- [5] 张忠远, 张建华, 钱茜. 活性硅酸混凝剂在有机废水处理中的应用研究[J]. 环境科学研究, 1993, 6(3): 27 - 30.
- [6] Fiessinger F. Techniques et Sciences Municipales, 1976(4): 476 - 487.
- [7] De Hek H Stol R J, De Bruyn P L. Hydrolysis-predipitation studies of aluminium() solution[J]. J. Colloidal Interface Sci., 1978, 64: 72 - 89.
- [8] 田宝珍, 汤鸿霄. 含磷酸盐的三氯化铁水解溶液的化学特征[J]. 环境化学, 1995, 14(4): 329 - 336.
- [9] 胡勇有, 王占生, 汤鸿霄. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -磷酸盐溶液的水解-沉淀特性研究——热力学模型[J]. 环境科学研究, 1994, 7(2): 29 - 34.

- [10] 胡勇有,王占生,汤鸿霄. Al()-磷酸盐溶液的水解-沉淀特性研究——磷酸根的作用[J]. 环境科学学报, 1994,14(2): 137 - 143.
- [11] 胡勇有,王占生,汤鸿霄. 聚磷氯化铝溶液形态分布及转化规律[J]. 环境科学学报, 1995,15(2):224 - 231.
- [12] 高宝玉,艾子萍,于慧,等. PACS的形态及电导特性研究[J]. 环境科学学报, 1994,14(3):301 - 307.
- [13] 高宝玉,岳钦艳,王艳,等. Al-Ferron 逐时络合比色法研究 PACS 中铝的水解聚合形态[J]. 环境化学,1996,15(3):234 - 239.
- [14] 高宝玉,于慧,岳钦艳,等. PACS 的结构特征及絮凝性能研究[J]. 环境化学, 1994,13(2):113 - 118.
- [15] Hasse D, *et al.* Polymeric Basic Aluminum Silicate-Sulfate [P]. EPO,372,715Al(13 Jun 1990).
- [16] 高宝玉,岳钦艳,李振东,等. 聚硅氯化铝混凝剂的形态及带电特性研究[J]. 环境科学 1998,19(3):46 - 49.
- [17] 李硕文,陈扬,戴育红. 聚硅酸硫酸铝制备及在染色废水处理中应用的研究. 环境科学研究, 1994,7(3):31 - 35.
- [18] 李玉江,吴涛. 高稳定活性硅酸 SPSA 在污泥脱水应用中的研究[J]. 环境科学研究, 1995,8(6):32 - 36.
- [19] 高宝玉. 含铝离子的聚硅酸絮凝剂研究[J]. 环境科学 1990, 11(5):37 - 41.
- [20] 高宝玉,李翠平,岳钦艳,等. 铝离子与聚硅酸的相互作用[J]. 环境化学, 1993,12(4):268 - 273.
- [21] 赵春禄,马文林,刘振儒. Al()与 Fe()溶液共聚合研究[J]. 环境化学 1996,15(1):36 - 42.
- [22] 田宝珍,张云. 铝铁共复合絮凝剂的研制及应用[J]. 工业水处理, 1998,18(1):17 - 19.
- [23] 赵春禄,刘振儒,马刚平,等. 铝铁共聚作用的化学特征及晶貌研究[J]. 环境科学学报, 1997,17(2):154 - 159.
- [24] 高宝玉,王秀芬,于慧,等. 聚合氯化铝铁絮凝剂的性能研究[J]. 环境化学, 1994,13(5):415 - 420.
- [25] 胡翔,周定. 高效无机混凝剂聚硅酸铁铝的研究[J]. 中国环境科学, 1999,19(3):266 - 269.

Progress in Study on Mechanism of Inorganic Polymer Coagulants

WAN Ying-xin, CHENG Hong-de

(*Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guizhou, Guiyang 550002, China*)

Abstract: Inorganic polymer coagulants are the research focus of water treatment at present. This paper reviews the research of inorganic polymer coagulants in recent years, including new kinds of inorganic polymer coagulants (PSAFNW) developed by authors.

Key words: inorganic polymer coagulant; polyblends of iron and aluminum; inorganic polymer coagulants (PSAFNW)