



聚合铝混凝剂在水质处理中的应用及展望

哈尔滨建筑工程学院水处理药剂试验组*

一、无机高分子混凝剂

水质污染的控制和处理技术中,混凝过程占有十分重要的地位,已被广泛应用。混凝过程的主要目的是把水中呈细分散状态的污染杂质微粒,设法聚集成为粗分散以至粗大颗粒的凝絮,从而便于利用沉淀、悬浮、过滤或其他方法由水中分离出去,使水质得到净化。混凝过程是混和、凝聚、絮凝等几种作用先后综合进行的结果。这一过程在生活饮用水和各种工业用水的除浊、除色处理中是不可缺少的环节,另外在软化、除铁、除锰、除硅、除臭味、除藻类、除细菌病毒等处理中也经常采用。在各种工业废水的处理和回收利用中,可以去除的污染杂质,除浑浊和颜色物质外,还包括各种动植物纤维、高分子物质,各种有机物构成的生化需氧量(BOD)或化学需氧量(COD),焦油、石油及其他油脂,细菌和病毒,氮、磷等富营养化物质,烷基苯磺酸钠(ABS)类除垢剂及各种表面活性物质,杀虫剂等农药毒物,以活性炭吸附氯仿提取物(CCE)为指标的有机类有毒杂质,汞、镉、铅等重金属类有毒污染物质,放射性污染物质,等等。混凝过程在污水的预处理、中间处理、最终处理和污泥处理中都可应用,在近年发展的三次处理即深度处理中,混凝也是重要方法之一。

混凝过程中投加的主要药剂称为混凝剂,或称为凝聚剂、絮凝剂等。水质污染控制和处理时所用各种混凝剂,按照化学结构可

分类举例如表1所示。无机类的高价金属盐如铝盐和铁盐,是传统的净水混凝剂,明矾净水在我国已有上千年的历史。人工合成的有机高分子絮凝剂则是近二十余年内发展起来的,现正处于发展中,世界各国生产的商品牌号已达数百种。这类絮凝剂是具有高聚合度的线型高分子电解质,因而性能优良,其混凝效能可达到无机金属盐的数十倍以至数百倍。不过,由于其价格较高而且常带有毒性,限制了大量普遍应用,至今尚不能取代无机金属盐而只是作为在不同条件下选用的辅助性混凝剂。

无机高分子混凝剂中最主要的品种是聚合铝,这是由碱式铝盐经缩聚而成的羟基铝聚合物,因此也称为碱式铝、羟基铝、络合铝等。这种新型无机混凝剂,同传统的硫酸铝等相比,有高出数倍的混凝效能和一系列其他优点,具有广阔的前途。

在我国,聚合铝类混凝剂是经过自力更生、土法上马、大搞三结合、群众运动的道路发展起来的,在原料选取和生产工艺方面具有自己的特色。当前已在生产中应用,并迅速在全国城市给水部门推广^[1-3]。1973年9月,国家建委城建局和建筑科学研究院在成都召开了全国新型混凝剂技术座谈会,交流和总结了生产经验及科研成果^[4],把聚合铝混凝剂的研究和制造推向工业化生产阶段。此后,聚合铝不但在各种用水和工业废水处

* 汤鸿霄执笔

表 1 各种混凝剂分类

无机类	低分子 (现场投加)	三价金属盐	铝盐	硫酸铝、氯化铝、铝酸钠、明矾
			铁盐	硫酸亚铁、硫酸铁、氯化铁
		二价金属盐	镁盐	碳酸镁、碳酸氢镁
			锌盐	氯化锌、硫酸锌
	高分子 (预制)	阳离子型	聚合氯化铝、聚合硫酸铝	
		阴离子型	活化硅酸	
有机类	表面活性物质	阴离子型	硬脂酸钠、油酸钠、十二烷基磺酸钠	
		阳离子型	十八烷基胺醋酸盐、十八烷基三甲基氨基氯化物	
	低聚合度的高分子 (分子量约 一千~数万)	阴离子型	藻朊酸钠、羧甲基纤维素钠	
		阳离子型	水溶性苯胺树脂、聚硫脲、聚乙烯亚胺	
		非离子型	淀粉、水溶性尿素树脂	
		两性型	动物胶、蛋白质	
	高聚合度的高分子 (分子量约 数十万~数百万)	阴离子型	聚丙烯酸钠、水解聚丙烯酰胺、马来酸共聚物	
		阳离子型	聚乙烯吡啶盐、乙烯吡啶共聚物	
		非离子型	聚丙烯酰胺、聚氧化乙烯	

理技术中的应用日益广泛,而且在造纸、制糖、精密铸造、油井防砂、混凝土速凝、粘结材料等方面也有研究和应用,关注其发展的部门越来越多。

目前,已在我国推广使用的聚合铝,大都是以废铝灰或金属铝为原料,其来源有限,难以实现大批量工业化生产,迫切需要发展矿物原料的聚合铝工业生产体系。在这方面已达到小批量试生产阶段的原料有铝矾土和煤矸石。此外,在聚合铝的存在形态、作用原理、转化规律、分析测定等各方面有待深入研究。

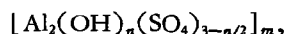
二、我国的聚合铝生产工艺

1. 品种规格

国外的聚合铝类混凝剂产品以日本的品种较多,主要是聚合氯化铝。早期产品是纯粹的聚合氯化铝,通式为 $[Al_2(OH)_nCl_{6-n}]_m$, 简称为 PAC。目前主要产品都含有 3.5% 以下的硫酸根,通式为



可简称为 $PAC(SO_4)$ 。这些产品都具有中等碱化度 ($B = 45 \sim 60\%$),最近才发现高碱化度者有高效能,提出 $B > 62\%$ 以上的新品种^[5]。另一种产品称为聚合硫酸铝,含硫酸根达 14% 以上,通式为



简称为 PAS。这类制品虽效能略好,但稳定性较差。

我国目前在生产中较广泛应用的聚合铝制品,都是酸溶铝灰一步法生产的粗制品或半粗制品。由于分离困难,这种制品中尚有一定量的铝灰粉末,杂质较多,呈浑浊液状态。但其混凝效果尚是良好的,而且易于土法制造,成本低,有一定价值。再有一种是碱溶铝灰两步法制品,杂质较少,呈黄褐色透明液状态,混凝效能优良,但生产过程比一步法略为复杂^[6,7]。此外,以铝矾土或煤矸石为原料由酸溶两步法制成的聚合铝也是黄褐色透明液,质量不亚于国外制品,唯尚未达到完全工业化生产。这些制品都是含 Al_2O_3 10% 左右

的液体,并且都有固体试制品。此外,以酸溶金属铝一步法或两步法制成的聚合铝,小批量地生产用于特种用途。

我国的聚合铝制品从一开始就立足于高碱化度($B > 60\%$)类型,较早地认识到高碱化度而又稳定的制品是发展方向。对于含硫酸根的聚合铝也进行了一定的研究和试制,并且利用硫酸铝废渣、含硫酸盐的含铝废液等为原料制成这类产品^[8,9]。今后除继续发展这些品种外,对于聚合铁类混凝剂制品也应给予足够的注意。

1973年9月国家建委新型混凝剂技术座谈会上拟定了以铝灰为原料制作的聚合铝产品质量指标如下:

液体聚合氯化铝暂定产品指标

外观:碱溶法,无色至淡黄褐色透明液体。

酸溶法,灰褐色到灰白色液体。

比重(20℃) 1.2以上。

氧化铝(Al_2O_3) 10.0%以上。

碱化度 50—80%

pH值(原液) 3.5—4.5

不溶物 1.0%以下

2. 生产原料

我国的聚合铝是以废铝灰及金属铝为原料发展起来的,但因其来源有限,无法满足工业化大量生产的需求,近年来许多单位致力于以含铝矿物为原料制造聚合铝。可供选择的矿物原料有铝矾土、硅藻土、高岭土、粘土、页岩、明矾石,以及工业废料煤矸石、粉煤灰等等。目前研究较多,已进入生产阶段的有铝矾土和煤矸石两种。铝矾土是高品位的含铝矿石,含 Al_2O_3 在50~60%以上,是金属铝的冶炼原料。国外目前多用炼铝中间产物工业氢氧化铝来制造聚合铝,我国一些单位则研究以类似于炼铝的部分流程直接从铝矾土制造聚合铝的方法^[10]。我国铝矾土矿分布,绝大部分为一水硬铝石型,而三水铝石和一水软铝石型较少,所以制取方法较复杂^[11]。低

品位含铝矿石中,最有发展前途的聚合铝原料是煤矸石。

煤矸石是采煤、选煤过程中的废矿石,主要是铝硅酸盐类矿物,含 Al_2O_3 约在20—40%,而我国许多煤矿的矸石含 Al_2O_3 达到35—40%以上。煤矸石的排出量常达到原煤产量的百分之几十,在煤矿区堆积如山,不但侵占大量农田,而且在发生自燃后排出 SO_2 、 SO_3 等,污染空气,经雨水冲刷又生成硫酸及其盐类,污染水源,损伤农作物,甚至引起饮用居民腹泻。因此,矸石山是废渣、废气、废水等三废俱全的环境污染源,成为煤矿区长期未能解决的难题。在我国,煤矸石的综合利用已有相当进展,辽宁南票矿务局的综合利用体系有一定典型性。该流程是先把煤矸石粉碎成末,在特制沸腾炉中可以燃烧,得到相当于煤炭的40%发热量,作为热源利用。燃后矸石灰分即可作为溶铝矿石原料,以盐酸或硫酸蒸煮浸出铝分后,残渣可作水泥添加料,还可制水玻璃,白炭黑等。溶出的铝液就可制作结晶氯化铝、硫酸铝或聚合铝。这一流程充分利用了煤矸石所含各种成分,与含铝矿物制作聚合铝的过程基本一致。并且,不需外加燃料熔烧,燃烧后的颗粒有微孔,可增高铝的溶出率,比铝矾土有更多优点。以煤矸石溶出铝液完全可制成效能良好的聚合铝制品^[12,13],所以,综合利用煤矸石确实可作为我国发展聚合铝工业的基本方案之一。

3. 溶浸铝液

以废铝灰或金属铝为原料溶浸铝液时,自发热量较高,无论酸溶或碱溶,都可自动升温到90℃以上,无需加热或略加热启动即可,工艺比较简单。

为制造聚合铝从含铝矿石溶浸铝液实际上就是金属铝冶炼流程中的前一部分,适当加以变动和简化,不需严格精制和完全除铁,因此不一定附属于制铝工业,可以较小规模

因地制宜地独立进行。当然如果条件适宜,与制铝工业结合起来成为综合整体,也是可行的。

目前制铝工业中溶浸铝液主要应用碱法。铝硅比高的铝矾土可用碱液溶浸即拜耳法,三水铝石型可在常压下溶煮,其他一水铝石型则需在高压下溶出。铝硅比低的铝矾土和铝硅酸盐类矿石则需用碱烧结法。在我国若单独建立聚合铝制造工业,其原料大抵应为铝硅比低的各种含铝矿石,以采用酸法较适宜。近年来,世界上利用低品位铝硅酸盐以酸法制铝有相当的发展,这方面的技术经验可作为探讨聚合铝生产工艺的借鉴^[4]。

含铝矿石需首先破碎、在 700℃ 温度下熔烧并球磨成粉。若用煤矸石则熔烧时不需外加燃料且可利用为热源,熔烧后颗粒有细孔而不需高度球磨。熔烧后的熟料可在常压下用盐酸或硫酸加热溶浸,均可得到 70—80% 以上的铝溶出率,但铝液的碱化度都低,目前采取各种方法都不能达到 20—30% 以上,未能实现酸溶一步法制出成品。

以盐酸进行加压溶煮或许可成为一步法制造聚合铝成品或半成品的方法,这是值得探索的一种工艺流程,但需解决设备的腐蚀问题。

4. 碱化度调整

含铝矿石酸溶浸出的铝液必须提高碱化度才能成为聚合铝。制造聚合铝和调整碱化度的方法在[15]中曾归纳提出 15 种,其中可以用于这一过程的有:加碱调整、加铝酸钠调整、制成氢氧化铝沉淀物再以不足量酸溶等等。近年来,在我国聚合铝的生产和科研实践中还采用了一些调整碱化度的新方法。

(1) 硫酸铝液加钙盐调制

以硫酸溶铝液和盐酸溶铝液按一定比例混合,再加入一定量的石灰或碳酸钙,一方面生成硫酸钙沉淀去除硫酸根,一方面直接实行碱化,最后形成含少量硫酸根的聚合氯化

铝。如果调制得当,质量是良好的,但制品的稳定性稍差。

(2) 蒸发驱酸

把盐酸溶铝液加热到沸腾,使酸不断随蒸汽挥发驱除,同时,溶液中的铝不断进行水解,又不断被浓缩,其碱化度得到提高而生成聚合铝。在蒸发过程中可不断补充少量清水,以防过早粘稠。这种方法虽可达到目的,并同时进行了浓缩熟化过程,但需时较长,不适于大批量生产。

(3) 固体焙烧

把盐酸溶铝液加以浓缩结晶,生成固体氯化铝,在沸腾炉或迴转炉中焙烧,温度约在 150—190℃,可以驱出盐酸气体,使固体颗粒具有一定碱化度。这样的颗粒在常温水中不易溶解,需在 60℃ 左右的温度下搅拌 1.5—2.0 小时,才能完全溶解,并得到可使用的聚合铝。这种制品的混凝效果良好,但在一般用水废水处理使用前,加热搅拌溶解是不方便的。若把焙烧后的制品加少量水搅拌溶解成粘稠液,再凝固成树脂状固体,即可迅速溶解。这一流程得到聚合铝产品的质量是优良的,但整个工艺过程比较繁复,成本较高。

(4) 电渗析

在电解槽中设离子交换树脂膜分隔成室,各室分装低碱化度铝液、氯化铝或硫酸铝溶液等。通直流电后,铝离子可透过阳离子交换膜,相应提高阴极室一方隔间中的碱化度,最终得到聚合铝。近年来,国外较多推荐这种方法,国内已有研究试用,有一定发展前途。

5. 熟化、浓缩、固化

碱化度已调整到 50—60% 以上的聚合铝溶液,需在适当温度下促进无机高分子的缩聚反应,尽可能提高其聚合度,这一过程称为熟化。熟化前溶液浓度 C_T 若低于 1.0M,可先在沸腾条件下浓缩。熟化时溶液浓度要大于 1—2M,在 60—80℃ 条件下缓慢搅拌

1—2 小时, 对于生成聚合度高、稳定性好的聚合铝制品, 熟化是很重要的阶段。

根据我国的运输、贮存和使用条件, 混凝剂制成固体产品比较方便, 但浓缩固化在生产工艺上需要妥善解决才不致影响聚合铝产品质量。聚合铝固体应是透明或半透明树脂状, 有韧性而不变脆, 易于溶解, 吸湿性低, 浓缩固化的温度也不应超过 60—80℃。

有关聚合铝生产工艺根本的方向在于自力更生, 立足于国内实践, 逐步建立起具有我国独立风格的聚合铝生产体系。

三、展 望

1. 在我国环境保护事业中, 用水和废水的污染控制和处理需要大量的混凝剂, 现有生产远不能满足日益发展的社会主义建设的要求。无机混凝剂在相当时间内仍将保持其主要地位, 应该逐步转移到以无机高分子混凝剂聚合铝为主体的方向上来。有机高分子絮凝剂可以作为辅助品种适当发展。

2. 在我国, 聚合铝类混凝剂的生产实践和科学研究已经有了良好的开端和进展, 应该沿着现有的自力更生, 大搞群众运动、生产、应用和科研三结合的道路继续前进, 建立起具有我国特色的工业生产体系。生产原料的选用要因地制宜。与煤矸石综合利用相结合较有前途, 可以探索与炼铝工业相结合的可能性。以废铝灰为原料的土法生产可以作为小型辅助方式。聚合铝制造工艺应以高硅含铝矿物酸溶法为主, 研究确定调整碱化度、熟化、固化的各种方法, 建立最经济合理的工艺流程。

3. 应该更深入地研究铝的浓溶液化学和无机高分子聚合过程, 掌握生成物的结构及形态组成, 其转化规律和影响因素。对聚合铝各种品种的优劣及应用条件进行比较、定

型、系列化, 以高碱化度、高聚合度、高稳定性为目标发展高效能的混凝剂, 并为适应各种工业废水条件而定向制造不同性能的品种。

另外, 对活化硅酸作为阴离子型无机高分子混凝剂应该给予足够重视, 对无机和有机两种高分子混凝剂的配合应用和综合制造也应开展研究工作。

参 考 资 料

- [1] 四川省给排水设计院, 成都综合化工厂, 成都市自来水公司, 新净水剂——碱式氯化铝的生产试制及净水效果生产性检验小结, 交流资料 (1972, 6)。
- [2] 哈尔滨建筑工程学院水处理药剂试验组, 长春市自来水公司, 无机高分子混凝剂“聚合铝”(I) 基本认识, (II) 碱溶铝灰法的生产试验, 交流资料 (1972, 10)。
- [3] 哈尔滨建筑工程学院汤鸿霄, 陈辅君, 周震, 无机高分子混凝剂聚合铝的制造和应用, 建筑技术通讯 (1973, 6)。
- [4] 聚合氯化铝技术资料选编, 国家建委建筑科学研究院建筑情报研究所 (1974, 11)。
- [5] 伴繁雄, 无机高分子凝集剂と新制品, 日本水道新闻 (1975, 5, 19)。
- [6] 哈尔滨建筑工程学院水处理药剂试验组, 无机高分子混凝剂聚合铝的实验研究, 哈尔滨建筑工程学院学报 (1973, 12)。
- [7] 哈尔滨建筑工程学院水处理药剂试验组, 聚合氯化铝在生产中的应用, 载于 [9] 中。
- [8] 甘肃省给排水勘察设计院, 含硫酸根的聚合铝, 载于 [9] 中。
- [9] 吉林化学工业公司研究院, 利用含铝废液研制含硫酸根聚合氯化铝试验报告, 交流资料 (1975, 6)。
- [10] 四川省给排水设计院, 成都综合化工厂, 用铝土矿两段酸溶法制取聚合氯化铝, 载于 [9] 中。
- [11] 冶金部沈阳铝镁设计院六室, 聚合氯化铝生产中的矿产资源及其加工特性, 载于 [9] 中。
- [12] 哈尔滨建筑工程学院水处理药剂试验组, 长春市自来水公司, 煤矸石制聚合氯化铝的实验研究, 交流资料 (1975, 8)。
- [13] 抚顺有机化工厂, 辽宁省煤炭研究所, 煤矸石综合利用总结报告, 交流资料 (1975, 9)。
- [14] 贵阳铝镁设计院铝镁技术报导, 译文集(三), 交流资料 (1973)。
- [15] 哈尔滨建筑工程学院给排水教研室编, 混凝剂及其作用原理的发展趋势, 国家建委建筑科学研究院建筑情报研究所 (1973, 8)。