

聚合铝与有机高分子复合絮凝剂的絮凝性能及其吸附特性*

石宝友, 汤鸿霄(中国科学院生态环境研究中心环境水化学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要: 为探讨聚合铝与有机高分子在复合絮凝作用过程中的相互作用, 选取4种典型有机高分子絮凝剂, 研究聚合铝与阳离子型有机高分子和阴离子型有机高分子复合后的凝聚絮凝特征及其吸附特性. 结果表明, 聚合铝与阳离子型有机高分子复合能够使其絮凝效能相互促进, 而聚合铝与阴离子型有机高分子的复合只有在药剂投加量达到一定值时才能对絮凝效能起促进作用. 阳离子型有机高分子引入聚合铝后, 使聚合铝的吸附量降低, 而阴离子型有机高分子的引入使聚合铝的吸附能力大大增强, 吸附量显著提高.

关键词: 聚合铝, 有机高分子, 凝聚絮凝, 吸附.

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)01-0018-05

The Coagulating Behaviors and Adsorption Properties of Polyalum inum-Organic Polymer Composites*

Shi Baoyou, Tang Hongxiao(State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: Several types of polyalum inum-organic polymer composite flocculants were prepared and their flocculating behaviors and adsorption properties were also studied. The results showed that flocculating behaviors of polyalum inum chloride (PAC) or cationic organic polymers can be greatly improved by the composition with each other; the flocculating behaviors of PAC can be improved by anionic organic polymers only when the dosage of PAC amounts to a certain value. The adsorption capacity of PAC can be decreased due to the composition with cationic organic polymers, on the contrary, it can be highly increased through the composition with anionic organic polymers.

Keywords: polyalum inum chloride(PAC), organic polymer, coagulation-flocculation, adsorption.

对无机高分子絮凝剂的基础研究已经有较多的文献报道^[1~4]. 研究表明, 无机高分子絮凝剂与传统絮凝剂相比具有较强的电中和能力、较大的分子量、较强的吸附性能和相当的稳定性. 基于对无机高分子絮凝剂作用机理的认识, 近年来, 研制和应用聚合铝、铁、硅及各种复合型絮凝剂又成为热点^[5~9]. 复合絮凝剂目前研究较多的是无机-无机复合型, 如聚合氯化铝铁、聚合硅酸铝、聚合硅酸铝铁、聚合硫酸铝铁等. 而无机-有机复合型絮凝剂的研究还较少.

本文选取了4种典型的有机高分子絮凝剂, 以实验研究了聚合铝分别与阳离子型有机高分子和阴离子型有机高分子复合的可行性及其复

合絮凝作用特性, 探讨了聚合铝与有机高分子在复合絮凝作用过程中的相互影响.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

PB-700型六联桨式混凝实验机(PHILIPS & BIRD), NDH-20D型光散射浊度仪, UV-120-02型紫外可见分光光度计.

聚合氯化铝(Polyalum inum Chloride,

* 国家自然科学基金资助项目, 编号: 59778019(Project Supported by the National Natural Science Foundation of China, num bered: 59778019)

作者简介: 石宝友(1971~), 男, 博士生, 主要研究方向为有机高分子复合絮凝剂.

收稿日期: 1999-03-20

PAC), 碱化度(B) 41%, Al_2O_3 16.5% (唐山产品); 1% 脱乙酰甲壳素溶液, 脱乙酰度 75%, 分子量 30~35 万; 0.1% 阳离子型有机高分子(代号为 C109P, 日本产品) 溶液; 0.1% 阴离子型有机高分子(代号为 AH200P, 日本产品) 溶液; 0.1% 阴离子型聚丙烯酰胺(代号为 AN900SH, 法国产品) 溶液; Ferron 显色剂; 0.2% 的 Ferron 与乙酸-乙酸钠缓冲溶液以 1:1 混合. 其它试剂均为 AR 级.

1.2 PAC 与有机高分子的复合

将 1.1 中所给出的各种有机高分子的溶液分别缓慢滴加(约 0.03 ml/min) 到强烈磁力搅拌并微热的 PAC 中至预定的有机物/铝(体系中有有机物与铝的重量比, 记为 O/A) 比, 熟化 1 d 后, 配成一定铝浓度的溶液.

1.3 模拟悬浊液的配制及絮凝实验

以灰色高岭土(北京产) 和腐植酸(美国产) 配成高岭土 100 mg/L、腐植酸 10 mg/L 的模拟水样(自来水·去离子水 = 1:1), pH 7.50. 絮凝实验采用烧杯实验, 程序为: 取 2000 ml 水样于方形有机玻璃烧杯中, 150 r/min 的快速搅拌条件下投药后, 继续快搅 1 min, 然后以 40 r/min 慢搅 15 min, 最后停止搅拌, 静置沉降 15 min. 浊度测定: 以移液管吸取表面以下 2 cm 处的上清液测定其浊度.

1.4 吸附性能实验

悬浊液体系: 以 0.1 mol/L HCl、0.5 mol/L NaHCO_3 调节去离子水的 pH 值为 6.0, 离子强度为 1×10^{-5} mol/L, 高岭土 100 mg/L, 该高岭土的 BET 比表面为 $16.1 \text{ m}^2/\text{g}$, 单位面积的吸附位为 1.65×10^{-5} mol/ m^2 . 实验步骤: 取 250 ml 水样于 300 ml 烧杯中, 在强烈磁力搅拌条件下投加药剂, 2 min 后, 取水样以 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤, 再取一定体积的滤液于 50 ml 的容量瓶中, 加 0.5 mol/L HNO_3 后于 60℃ 水浴加热 2 h, 冷却定容后, 以 Ferron 比色法测定总铝含量. 被吸附的铝量为水样中不加高岭土时所测得的总铝含量与加高岭土时所测总铝含量之差值.

2 结果与讨论

2.1 PAC 与有机高分子复合絮凝剂的絮凝性能

2.1.1 PAC 与阳离子型有机高分子复合絮凝剂的絮凝性能

所用 2 种阳离子型有机高分子为天然有机高分子脱乙酰甲壳素和合成有机高分子 C109P.

(1) 以 PAC 为主, 引入少量阳离子型有机高分子. 以 O/A 比不同的复合型絮凝剂与复合前 PAC 进行混凝除浊实验对比(见图 1 和图 2). 从 2 图中明显可以看出, 在铝的投加量相同、混凝实验条件一致的情况下, PAC 与甲壳素和 C109P 复合后, 其混凝除浊效果明显增强, 且 O/A 比越大, 效果也越显著. 实验中还发现, 有机阳离子复合型絮凝剂在混凝过程中絮体形成速度快, 静置过程中, 絮体沉降迅速. 这是因为阳离子型有机高分子与 PAC 复合后, 一方面其分子链上所带的正电荷与 PAC 的正电荷相叠加, 增强了聚合铝的电中和能力; 另一方面, 有机高分子的分子链在已经脱稳的颗粒物之间架桥, 有利于形成较大的絮体, 通过絮体的卷扫作用增强了去除水中微小颗粒物的功能.

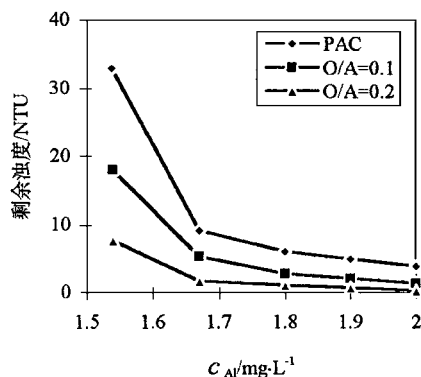


图1 PAC 中引入甲壳素对絮凝效果的影响

(2) 以甲壳素和 C109P 为主, 引入少量 PAC. 将少量 PAC 引入到甲壳素和 C109P 的溶液中制成以有机物为主的复合絮凝剂, 并与单独投加有机高分子时的情形做了混凝实验对比, 如图 3、图 4. 结果表明, PAC 引入甲壳素和 C109P 溶液中制成的复合物同样大大提高了有机高分子单独使用时的絮凝效果. 图中还可看出, 在 PAC 与有机物的比例(以铝与有机物重量比表示, 记为 A/O) 相同时, PAC 对甲壳素的

影响要更显著. 可以推断, PAC 对复合絮凝剂絮凝效果的增强主要依靠其较强的电中和能力与有机高分子本身电中和能力的加和.

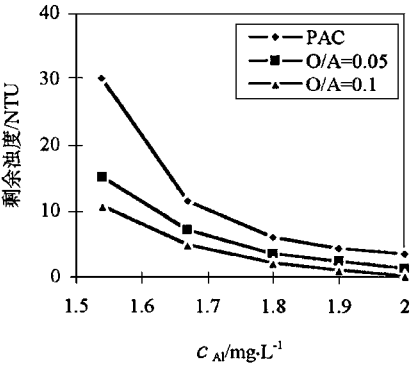


图2 PAC 中引入 C109P 对絮凝效果的影响

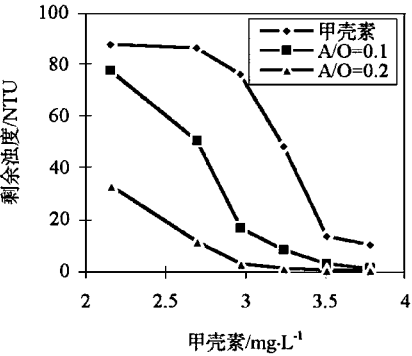


图3 甲壳素中引入 PAC 后对絮凝效果的影响

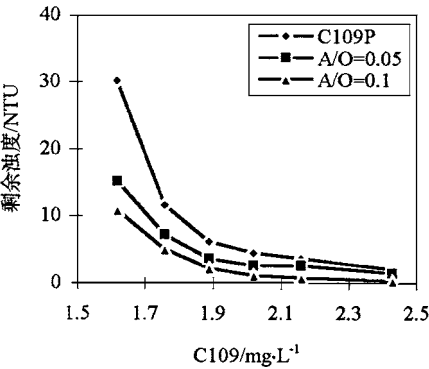


图4 C109P 中引入 PAC 后对絮凝效果的影响

2. 1. 2 PAC 与阴离子型有机高分子复合絮凝剂的絮凝性能

阴离子型有机高分子一般是水解后分子链上带有一定数量负电荷的聚电解质, 其分子量

通常要比阳离子型有机高分子大数倍至数10倍, 因而与 PAC 的复合较阳离子型的情形要复杂得多.

图5和图6分别是 AH 200P 和 AN910SH 的 PAC 复合物($O/A = 0.04$)与 PAC 单独投加时的混凝实验结果对比. 实验结果表明, 阴离子型

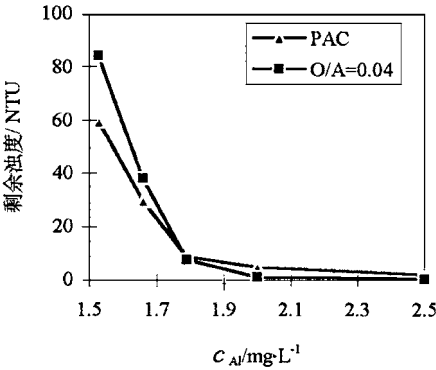


图5 PAC 与 AH200P 复合前后絮凝效果的对比(I)

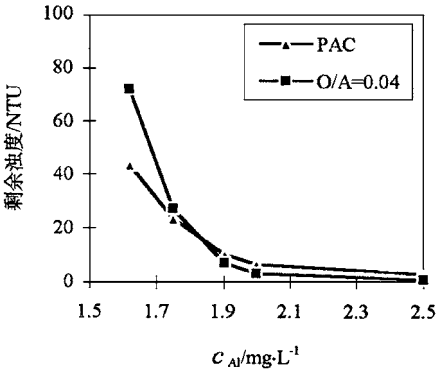


图6 PAC 与 AN910SH 复合前后絮凝效果的对比(I)

有机高分子与 PAC 的复合物的混凝效能与 PAC 相比的确存在一转折点, 投加量小于此点时, 复合物的絮凝效果反而不及 PAC, 而投加量大于此点时, 复合物的絮凝效果要优于 PAC. 改变 O/A 比, 在保证投加量能够达到一定电中和能力的条件下, 进一步做混凝实验比较复合物与 PAC 的絮凝效果, 如图7、图8. 结果表明, 在上述投药量范围内, 随 O/A 比的增大, 混凝除油效果也增强, 实验过程中还可观察到絮体形成速度快, 体积大, 静置时沉降迅速. 分析阴离子型有机高分子对絮凝效果的影响, 认

为复合物絮凝效果的增强主要是靠有机高分子较长的分子链在脱稳到一定程度的颗粒物间架桥从而形成大的絮体,在投加量增大后通过卷扫而将水中的颗粒物较彻底的去除。

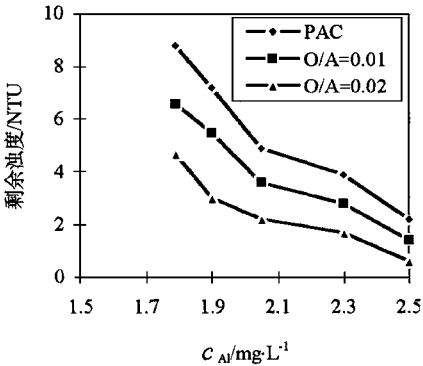


图7 PAC 与 AH200P 复合前后絮凝效果的对比(Ⅱ)

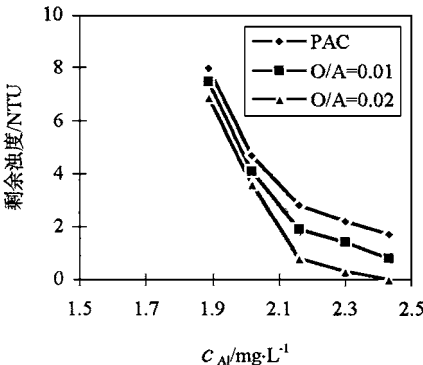


图8 PAC 与 AN910SH 复合前后絮凝效果的对比(Ⅱ)

2.2 PAC 与有机高分子复合絮凝剂的吸附性能

为了进一步了解在凝聚絮凝过程中 PAC 和其有机高分子复合物在颗粒物表面的吸附特征,进行了不同投加剂量时各类絮凝剂在高岭土颗粒表面的吸附实验.尽管吸附量是在投加药剂后1min 取样测定计算的,在这样短的时间内吸附过程并不能达到平衡状态,但由于凝聚过程中发生电中和/吸附脱稳作用是极为迅速的,约在微秒或秒的数量级之间基本完成,因此,从吸附凝聚意义上讲,它有助于了解各类型的絮凝剂在胶体颗粒表面的瞬时吸附凝聚状况。

2.2.1 PAC 与阳离子型有机高分子复合絮凝

剂的吸附性能

PAC 与甲壳素和 C109P 的复合物与 PAC 的吸附实验结果如图9、图10.结果表明,复合型絮凝剂的吸附量(以铝的吸附量计算)与 PAC 相比有明显的降低, PAC 基本上呈不完全吸附→完全吸附→多层吸附,而 PAC 与甲壳素和 C109P 的复合絮凝剂基本上呈单层吸附特征,这可能是由于复合絮凝剂的正电荷较原来的 PAC 有所增强,当达到单层吸附饱和后,正电荷间的斥力作用阻止了体系中 PAC 进一步在颗粒表面的吸附,从而只能形成单层吸附。

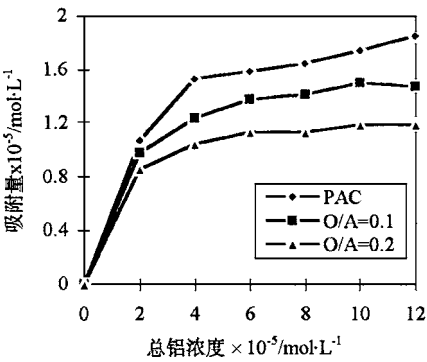


图9 PAC 及其与甲壳素复合絮凝剂的吸附特性

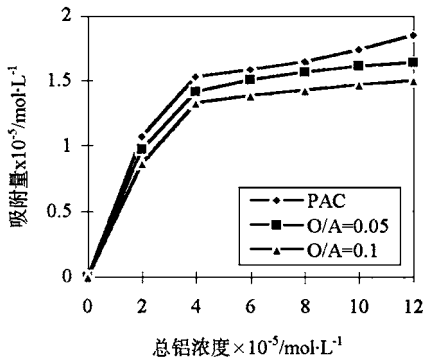


图10 PAC 及其与 C109P 复合絮凝剂的吸附特性

2.2.2 PAC 与阴离子型有机高分子复合絮凝剂的吸附性能

阴离子型有机高分子 AH200P 和 AN910SH 与 PAC 复合絮凝剂的吸附实验结果如图11、图12.结果表明,复合絮凝剂的吸附量要明显大于 PAC,且均呈不完全吸附→完全

吸附→多层吸附。复合絮凝剂不同于 PAC 的一个明显特征是,随投加剂量的增加而呈多层吸附时, PAC 的吸附曲线趋于平缓,吸附量增加较少,而阴离子复合型絮凝剂随投加剂量的增大其吸附量也相应增大,说明复合型絮凝剂具有很强的吸附能力,这有利于胶体颗粒的脱稳凝聚絮凝,还有利于快速地形成大而密实的絮体,这与前面絮凝实验现象一致。

从阳离子型有机高分子和阴离子型有机高分子与 PAC 复合体系吸附性能的差异还可以推测,不同类型的有机高分子由于其电性和分子结构的不同与 PAC 可能存在不同的结合方式,这有待其它方面的实验加以证实。

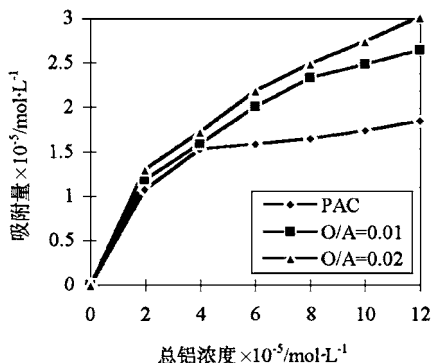


图11 PAC 及其与 AH200P 复合絮凝剂的吸附特性

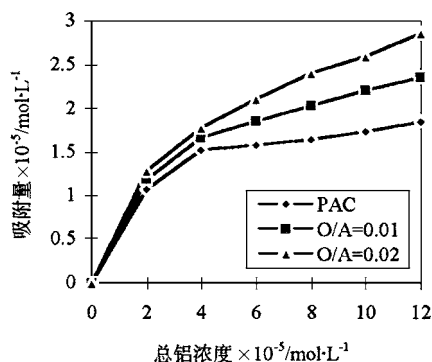


图12 PAC 及其与 AN910SH 复合絮凝剂的吸附特性

3 结论

(1) PAC与阳离子型有机高分子的复合相

对于阴离子型的情形要易于操作,即将阳离子型有机高分子引入到 PAC 中制成以 PAC 为主的复合絮凝剂,也可以将 PAC 引入到阳离子型有机高分子中制成以有机高分子为主的复合絮凝剂;而阴离子型有机高分子只能缓慢的加入到 PAC 溶液中,且加入的有机高分子容易成团析出。

(2) PAC 与阳离子型有机高分子的复合能够相互促进彼此的絮凝性能; PAC 与阴离子型有机高分子的复合絮凝剂只有当投加药剂量达到一定值时对絮凝效果才有促进作用。

(3) PAC 与阳离子型有机高分子的复合絮凝剂只能形成单层吸附;而 PAC 与阴离子型有机高分子的复合絮凝剂具有很强的吸附能力,易于形成多层吸附。

参考文献

- 1 Tang Hongxiao, Luan Zhaokun. The Differences of Coagulating Behavior and Mechanism between Preproduced Inorganic Polymeric and Traditional Coagulants. Environ. Chem., 1997, 16(6): 497~ 505 (Chinese)
- 2 Tang Hongxiao. Flocculation Morphology for Hydroxyl Polymer of Poly-Aluminum Chloride. ACTA SCIENTIAE CIRCUMSTANTIAE, 1998, 18(1): 1~ 10 (Chinese)
- 3 Bottero J Y, Axelos M, Tchoubar D et al. Mechanism of Formation of Aluminum Trihydroxide from Keggin Al13 Polymers. J. Colloid Interface Sci., 1987, 117: 47
- 4 Letterman R D, Iyer D R. Modeling the Effects of Hydrolyzed Aluminum and Solution Chemistry on Flocculation Kinetics. Environ. Sci. Technol., 1985, 19: 673
- 5 Song Yonghui, Luan Zhaokun. The Studies on Characteristics of Polyaluminum-Silicon Complex Flocculants. Environ. Chem., 1997, 16(6): 541~ 545 (Chinese)
- 6 Haase D et al. Polymeric Basic Aluminum Silicate-Sulphate. U. S. Patent, PN: 4981675, 1991
- 7 Hasegawa T et al. Method and Flocculant for Water Treatment, U. S. Patent, PN: 4923629, 1990
- 8 Hasegawa T et al. Characteristics of Metal-Polysilicate Coagulants. Water Sci. Tech., 1991, 25: 1713
- 9 高宝玉等. 聚硅氯化铝混凝剂的形态及带电特性研究. 环境科学, 1998, 19(3): 46~ 49