

聚合铝基复合絮凝剂的电荷特性及絮凝作用

高宝玉, 王燕, 岳钦艳, 王献 (山东大学环境科学与工程学院, 济南 250100, E-mail: bygao@sdu.edu.cn)

摘要: 以具有不同碱化度(B)的聚合氯化铝(PAC)和二甲基二烯丙基氯化铵均聚物(PDMAAC)为原料, 制备出了系列 PAC-PDMAAC, 采用微电泳技术研究了其电动特性, 初步试验了处理黄河水的絮凝效果. 研究结果表明, PAC-PDMAAC 较 PAC 具有更高的正 Zeta 电位值与更好的除浊效果. PAC 的 B 值和 PDMAAC 质量分数(P)对 PAC-PDMAAC 的 Zeta 电位与除浊效果均有不同程度的影响.

关键词: 聚合氯化铝(PAC)-二甲基二烯丙基氯化铵均聚物(PDMAAC)复合絮凝剂; 制备; Zeta 电位; 除浊效果

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)01-04-0103

Electrical Charge and Flocculation of Composite Flocculants Made of Polyaluminium

Gao Baoyu, Wang Yan, Yue Qinyan, Wang Xian (School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China E-mail: bygao@sdu.edu.cn)

Abstract: A series of composite flocculants polyaluminium chloride (PAC)-polydimethyldiallyl ammonium chloride (PDMAAC) was prepared by using PAC with different basicity (B) and PDMAAC was raw materials. The electrical charge of PAC-PDMAAC was studied by electrophoretic mobility method. And the flocculating efficiency of PAC-PDMAAC on treating water from Yellow River was also preliminarily examined by Jar-test. The experimental results show that the PAC-PDMAAC is characterized by giving higher positive Zeta potential value and better flocculating effect than PAC. The B value of PAC and the content (P) of PDMAAC in PAC-PDMAAC had some effect on the Zeta potential and the turbidity-removal efficiency.

Key words: composite flocculants polyaluminium (PAC)-polydimethyldiallyl ammonium chloride (PDMAAC); preparation; Zeta potential; turbidity-removal efficiency

目前,无机高分子复合絮凝剂发展迅速^[1],其目的是克服各自的缺点,提高絮凝效果.鉴于无机高分子絮凝剂存在分子量较低、在水中的稳定性较差、投药量较高、产生的污泥量、对水体中的胶体污染物质的吸附架桥能力较有机高分子絮凝剂差等缺点,无机高分子絮凝剂相互复合后仍不能克服以上缺点,所以,近年来无机-有机复合高分子的研制开发引起了人们的高度重视^[2,3].在水的絮凝处理中,水中污染物与絮凝剂发生电中和脱稳是絮凝的一个重要环节.一般说来,水中污染物表面带负电荷,故要求絮凝剂是带正电荷的.本文首先制备出高浓度的液体聚合氯化铝(polyaluminium chloride, PAC)混凝剂,然后加入一定量的二甲基二烯丙基氯化铵均聚物(polydimethyldiallyl ammonium chloride, PDMAAC),研制出了高浓度 PAC-PDMAAC无机有机复合絮凝剂(铝的有效浓

度达到 2.5 mol/L 左右).最后采用微电泳技术研究了复合絮凝剂的电动特性,考察了 PAC 的碱化度(B)和 PDMAAC 质量分数(P)对复合絮凝剂 Zeta 电位的影响,初步试验了 PAC-PDMAAC 处理黄河水的效果,为 PAC-PDMAAC 复合絮凝剂的研制开发奠定基础.

1 实验部分

1.1 主要实验仪器及材料

78-1 A 型磁力加热搅拌器、MP200B 电子天平、YZD-1 A 型液体浊度计、DG-506 型六联搅拌机、JS94F 型微电泳仪、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A.R.)、无水 Na_2CO_3 (C.P.)、PDMAAC (自制)*.

基金项目:教育部优秀青年教师资助计划项目(1644)

作者简介:高宝玉(1961~),男,博士,教授,博士生导师.

收稿日期:2002-02-03;修订日期:2002-06-07

* 赵华章,有机高分子絮凝剂二甲基二烯丙基氯化铵聚合物的研究,硕士论文,济南:山东大学环境工程系,2000.

1.2 实验方法

(1) PAC 的制备方法^[4] 取一定量 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 固体于烧杯中,加入少量蒸馏水,搅拌下加入 Na_2CO_3 粉末至预定的碱化度 ($B = 1.0, 1.5, 2.0$),反应过程中加入适量蒸馏水至产品呈无色透明的液体,然后蒸发至有结晶析出,用 PAC 产品分析测定方法测出 PAC 的具体浓度及碱化度。

(2) 制备 PAC-PDMDAAC 于搅拌下,向不同 B 值的 PAC 溶液中加入一定量的 PDMDAAC,以制备出具有不同 P (分别为 5%、10%、20%)、不同 B 值的 PAC-PDMDAAC。制得产品的有效浓度 Al_T 约为 2.5 mol/L 。产品稳定性好,长期贮存不出现分层现象。

(3) Zeta 电位测定方法* 将样品稀释成浓度为 2 mmol/L 溶液,并将稀溶液调节为不同的 pH 值,放置 24 h,用 JS94F 型微电泳仪测量其 Zeta 电位。

(4) PAC-PDMDAAC 混凝效果实验 于快速搅拌下 (120 r/min) 向 500 mL 黄河水水样中加入一定量的絮凝剂(以 Al_2O_3 计),快搅 3 min 后转入慢搅 (40 r/min) 12 min,静置沉降 12 min 后,取上清液测定有关水质。

2 结果与讨论

2.1 电动特性研究

(1) PAC-PDMDAAC 的水解沉淀物的电泳特征

在 PAC-PDMDAAC 水溶液中, Al(III) 水解沉淀物的表面将会吸附一定数量溶解态的中间多核络合物和季铵盐离子^[3],因而测定其 Zeta 电位随 pH 值的变化趋势,便可大致说明 PAC-PDMDAAC 溶解态产物的荷电变化情况。

当加入 PDMDAAC 后,PAC-PDMDAAC 的 Zeta 电位与 PAC 相比变化较大,但是变化趋势大致相同(见图 1、图 2)。在测定 pH 范围内,PAC-PDMDAAC 的 Zeta 电位始终为正值,而 PAC 的 Zeta 电位在高 pH 时变为负值。PAC-PDMDAAC 和 PAC 的电位变化趋势同为:当 $\text{pH} \leq 4$ 时,Zeta 电位随 pH 增大而增加;当 $4 < \text{pH} \leq 5$ 时,Zeta 电位达到最大值;当 $\text{pH} > 5$ 时,

Zeta 电位随 pH 增加而减小。但 PAC-PDMDAAC 的 Zeta 电位值大大高于同一 pH 下 PAC 的 Zeta 电位值,且当 pH 增大到一定程度,PAC 的 Zeta 电位变为负值,而 PAC-PDMDAAC 的 Zeta 电位一直为正。这说明 PAC 与阳离子型的 PDMDAAC 复合后增强了正电荷,增强了对带负电荷胶体颗粒及污染物质的电中和能力。

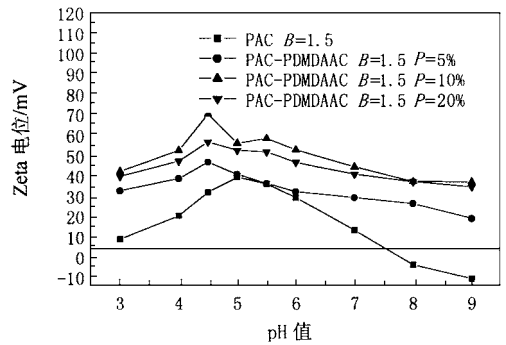


图 1 PAC 和 PAC-PDMDAAC 的 Zeta 电位与 pH 关系 ($B = 1.5$)

Fig.1 The relation of pH and Zeta potential value of PAC and PAC-PDMDAAC

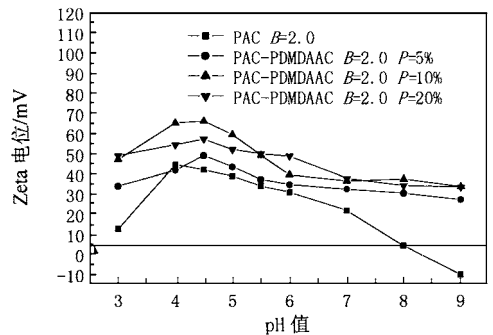


图 2 PAC 和 PAC-PDMDAAC 的 Zeta 电位与 pH 关系 ($B = 2.0$)

Fig.2 The relation of pH and Zeta potential value of PAC and PAC-PDMDAAC

(2) PAC-PDMDAAC 的 Zeta 电位随 P 的变化

由图 1、图 2 可以看出,PAC 的曲线始终在最下方,即 PAC-PDMDAAC 的 Zeta 电位均高于 PAC。但是 PAC-PDMDAAC 的 Zeta 电位并

* 高宝玉.聚硅氯化铝混凝剂的应用基础研究.博士学位论文,北京:清华大学环境科学与工程系,1998.

不是随 P 的增加而增大.从图 1、图 2 可以看出,在低 pH 值时(此时 PAC 的 Zeta 电位为正值), $P=10\%$ 的 PAC-PDMDAAC 的 Zeta 电位最大,其后依次为 $P=20\%$ 的 PAC-PDMDAAC 和 $P=5\%$ 的 PAC-PDMDAAC;在高 pH 值时(此时 PAC 的 Zeta 电位为负值), $P=20\%$ 的 PAC-PDMDAAC 的 Zeta 电位最大,其后依次为 $P=10\%$ 的 PAC-PDMDAAC 和 $P=5\%$ 的 PAC-PDMDAAC.

出现上述现象的原因为:当 PAC-PDMDAAC 加入到水中后,由于稀释作用和 pH 值的变化,PAC 将进一步水解生成不同形态的 Al(III) 水解产物(包括溶解形态和胶体沉淀物,胶体沉淀物的表面将吸附一定数量溶解态的水解产物),而 PDMDAAC 分子结构不发生变化,仍以阳离子型有机高分子化合物形式溶解.水溶液中的 PDMDAAC 有机高分子将对 Al(III) 水解胶体沉淀物产生吸附作用形成微小絮凝体.由于用微电泳方法测定 Zeta 电位时只能测出胶体和微絮凝体所带的电荷,所以,对 PAC-PDMDAAC 而言,测出的 Zeta 电位实际是反映了 Al(III) 水解沉淀物(沉淀物的表面吸附了一定数量溶解态的水解产物)和 PDMDAAC 有机高分子产生吸附作用形成微小絮凝体的带电情况.在低 pH 值时,PAC 和 PDMDAAC 均带正电,从而表现出 Zeta 电位为正值,但当 PDMDAAC 的含量过多,由于同种电荷的排斥作用,从而影响 PDMDAAC 有机高分子与 Al(III) 水解胶体沉淀物之间的吸附作用,使测出的 Zeta 电位并非最高,只有含适量 PDMDAAC 的 PAC-PDMDAAC 其所带的正电荷最高;随着 pH 值的升高,PAC 水解产物所带正电荷逐渐降低并转向带负电荷,PDMDAAC 有机高分子与 Al(III) 水解胶体沉淀物之间的吸附作用加强,因而其 Zeta 电位随 PDMDAAC 的增加而增大.

(3) PAC 的 B 值对 PAC-PDMDAAC 的 Zeta 电位随 pH 值变化的影响

图 3 示出了在固定 P 情况下 PAC 的 B 值对 PAC-PDMDAAC 复合絮凝剂的 Zeta 电位随 pH 值变化情况的影响.结果表明,PAC-

PDMDAAC 复合絮凝剂的 Zeta 电位随 pH 值的变化趋势受 B 值影响很小,无论 B 值高低,Zeta 电位均随 pH 值的升高而先升高后降低,在 pH 值为 4.0 至 5.0 时达到最高,且这种变化趋势与 PAC 是相同的.结果还表明, B 值大小影响 PAC-PDMDAAC 复合絮凝剂的 Zeta 电位值.在复合絮凝剂的 Zeta 电位达最大值以前,在相同 pH 值下, $B=2.0$ 的复合絮凝剂的 Zeta 电位值最高, $B=1.0$ 的复合絮凝剂的 Zeta 电位值次之, $B=1.5$ 的复合絮凝剂的 Zeta 电位值最低;但在复合絮凝剂的 Zeta 电位达最大值之后,在相同 pH 值下, $B=1.5$ 的复合絮凝剂的 Zeta 电位值最高, $B=2.0$ 的复合絮凝剂的 Zeta 电位值次之, $B=1.0$ 的复合絮凝剂的 Zeta 电位值最低.

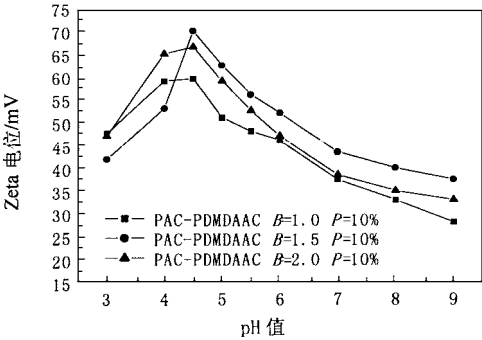


图 3 PAC-PDMDAAC 的 Zeta 电位与 pH 关系 ($P=10\%$)
Fig.3 The relation of pH and Zeta potential value of PAC and PAC-PDMDAAC

2.2 PAC-PDMDAAC 混凝剂处理黄河水混凝效果研究

水样取自济南段黄河水,其 $\text{pH}=8.10$,浊度为 6510 NTU,属于特高浊度水.在与 PAC 比较情况下,不同 B 值的 PAC-PDMDAAC 复合絮凝剂处理高浊度的黄河水的除浊效果见图 4~图 6.结果表明,经过絮凝处理后的水样,其浊度可以大大降低, B 值对 PAC 和 PAC-PDMDAAC 的处理效果影响不大.在低投药量情况下,PAC-PDMDAAC 的处理效果远远好于 PAC, P 高低对 PAC-PDMDAAC 的处理效果有一定的影响, $P=5\%$ 和 10% 的产品絮凝效果相差不多,但均好于 $P=20\%$ 产品的絮凝效果.在高投加量情况下,PAC 与 PAC-PDMDAAC 的絮凝效果差别逐渐缩小,但仍是 PAC-

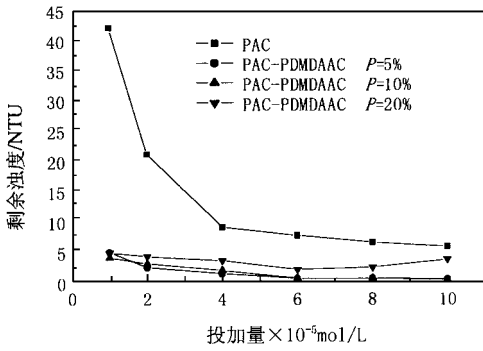


图 4 PAC-PDMAAC 和 PAC 处理黄河水的效果 ($B = 1.0$)

Fig. 4 The efficiency of treating Yellow River's water by PAC-PDMAAC and PAC ($B = 1.0$)

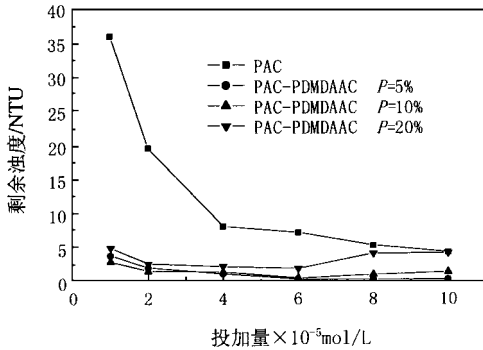


图 5 PAC-PDMAAC 和 PAC 处理黄河水的效果 ($B = 1.5$)

Fig. 5 The efficiency of treating Yellow River's water by PAC-PDMAAC and PAC ($B = 1.5$)

PDMAAC 的絮凝效果优于 PAC 的絮凝效果。随着投药量的增加, $P = 5\%$ 和 10% 的 PAC-PDMAAC 产品的絮凝效果逐渐提高, 但变化不大, 而 $P = 20\%$ 的 PAC-PDMAAC 的产品当投药量过大时絮凝效果变差, 出现反混现象, 其净水效果逐渐接近 PAC 的效果。上述现象说明了 PAC 与 PDMAAC 复合后, 使其对水体中的胶体物质的吸附电中和和吸附架桥作用增强, 强化了絮凝效果, 特别是在低投药量情况下强化效果非常明显, 达到了投药量少、净水效果好、产生的污泥量少的目的。但在 PAC-PADMDDC 复合絮凝剂中, 并非 PDMAAC 的含量越高越好, 有一合适的比例范围, 显然, 这一合适的比例应根据处理的对象不同而不同。就本文研究而言, $P = 5\%$ 时效果最佳, 若 P 过大, 由于 PDMAAC 是一高正电荷密度的阳离

子型聚季铵盐, 过量的正电荷易于使带负电荷的胶体颗粒电荷逆转带有正电荷而重新稳定, 因而在高投药量情况下出现反混现象, 且投加量越大, 反混现象越严重。这说明过量 PDMAAC 存在, 不但造成水处理成本升高, 而且不能取得好的效果。

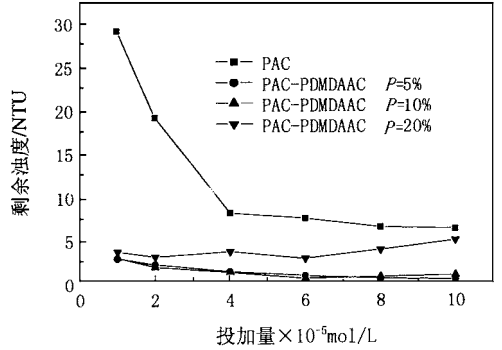


图 6 PAC-PDMAAC 和 PAC 处理黄河水的效果 ($B = 2.0$)

Fig. 6 The efficiency of treating Yellow River's water by PAC-PDMAAC and PAC ($B = 2.0$)

3 结论

(1) PAC 与高阳离子电荷密度的 PDMAAC 复合后, 其正的 Zeta 电位值明显升高, 电中和能力明显加强。但正的 Zeta 电位值升高程度与 P 、 pH 值和 PAC 中的 B 值密切相关。

(2) PAC-PDMAAC 复合絮凝剂中适当的 P 有利于提高混凝效果。对高浊度的黄河水而言, P 为 5% 和 10% 的产品的混凝效果较好, 但对处理其它水而言, 合适的 P 需通过实验确定。

(3) PAC 的 B 值对 PAC-PDMAAC 复合絮凝剂的絮凝效果影响不大。

参考文献:

- 1 汤鸿霄. 无机高分子复合絮凝剂的研制趋向. 中国给水排水, 1999, 15(2): 1~4.
- 2 石宝友, 汤鸿霄. 聚合氯化铝与有机高分子复合絮凝剂的电荷特性及其絮凝作用. 环境化学, 1999, 18(4): 302~308.
- 3 石宝友, 汤鸿霄. 聚合氯化铝与有机高分子复合絮凝剂的形态分布研究——AF-Feiron 和 AF-NMR 相结合. 环境科学学报, 2000, 20(4): 391~396.
- 4 高宝玉, 于慧, 岳艳艳等. PACS 的结构特征及絮凝性能研究. 环境化学, 1994, 13(2): 113~118.