

聚合硫酸铝的制备及形态特征^{*}

秦建昌^{1,2} 冯雪冬^{2,3} 栾兆坤^{2**} 马艳飞³

(1 中国科学院生态环境研究中心, 环境水质学国家重点实验室, 北京, 100085; 2 中国石化胜利油田
纯梁采油厂, 东营, 257000; 3 山东理工大学, 资源与环境工程学院, 淄博, 255049)

摘 要 以 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 采用一次加碱法, 高速剪切合成聚合硫酸铝 (PAS), 研究碱化度 (B) 对铝离子形态的影响. 采用混凝实验比较 AS, PAC, PAS 的混凝效果, 测定处理后水中残留铝的含量. 结果表明: 相同 B 值条件下, PAS 的 Al_b 少于 PAC 的 Al_b 含量, Al_b 含量与 PAC 基本持平, Al_c 含量大于 PAC 的 Al_c 含量; PAS 的 pH 适用范围宽, 絮体沉降性能强, 残留铝量低.

关键词 聚合硫酸铝, 形态, 混凝.

聚合硫酸铝 (PAS) 为铝盐类无机高分子絮凝剂 (IPF)^[1]. 目前, 制备 PAS 的最大问题在于产品缺乏一定的稳定性, 文献所报道 PAS 的制备多为聚合氯化铝 (PAC) 中引入适量 SO_4^{2-} , 或硫酸铝 (AS) 中引入聚硅酸合成聚硅硫酸铝, 而以阴离子 SO_4^{2-} 为主的产品所见报道不多^[2].

本文在高速剪切条件下, 以一次加碱法合成不同碱化度的 PAS, 通过选用不同碱化剂, 比较 B 值、AS 浓度及乳化反应时间, 确定了合成高 Al_b 和 Al_c 含量的 PAS 的最佳合成条件. 以 Ferron 络合逐时比色法研究了 PAS 的铝形态特征分布, 对 PAS 的混凝特性与 AS 和 PAC 进行了比较研究.

1 实验部分

1.1 聚合硫酸铝的制备及测定

称取一定重量硫酸铝 ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) 溶于去离子水中, 使 $\text{Al}(\text{III})$ 浓度为 $1.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 测定其准确浓度后存储备用. 量取一定体积的铝储备液, 稀释至预定浓度, 加入适当的稳定剂, 在高速剪切的条件下, 一次加入碱化剂, 乳化 15min, 制取不同 B 值的 PAS. 反应产物常温熟化一天至两天, 最后转化为半透明状液体, pH 值 3.0—3.8, Al_2O_3 % 质量分数 8%—10%.

$\text{Al}(\text{III})$ 浓度及 B 值的测定方法参照国家标准水处理剂 降合氯化铝标准^[3]. Ferron 逐时络合比色法采用合加比色-缓冲溶液法^[4].

1.2 混凝实验

2003 年 10 月 18 日收稿.

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50178067). ** 通信联系人.

以高岭土配制浊度 50NTU，pH 值 7.5，总碱度 4.35 的模拟水样。取 1000ml 水样置于烧杯中，搅拌条件下投药，快搅 1min，浆板转速 $400\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ ，慢搅 10min，浆板转速 $40\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ ，停止搅拌，静置沉降 15min。取液面下 2cm 处测其浊度。

采用比例 1:1 的去离子水和自来水配制模拟水样：高岭土含量 $100\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ，离子强度 $10^{-3}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ，模拟水样铝含量为 $0.13\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 。以 $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{HCl}$ 和 $0.5\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{NaHCO}_3$ 调节 pH 值至预定值，混凝剂 (Al_2O_3) 投加量 $0.54\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 。实验分两组：一组直接测量混凝后静置 15min 出水残留铝含量；另一组采用 0.45 μm 的滤膜对静置 15min 的出水进行过滤后再测量。残留铝含量测定参照文献 [5]。

2 结果与讨论

2.1 高速剪切合成聚合硫酸铝的最佳条件

研究表明，向铝溶液上加碱产生的局部不均匀的高 pH 环境导致 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 离子的生成是 Al_{13} 聚合形态的先决条件^[6-9]。以不同碱化剂合成 PAS ($B_{1.8}$)。比较 PAS 的铝浓度及质量参数 (以 Al_b 和 Al_c 的含量记)、稳定性 (以 30d 记)、总铝含量 (放置 30d 离心分离后检测上清液)，结果见表 1。从表 1 可以看出，碳酸氢钠合成的 PAS 稳定性最好，放置 30d 后产品无明显变化， Al_b 和 Al_c 含量较高，但 $\text{Al}(\text{III})$ 浓度仅为 $0.5\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ，不能满足工业产品要求；碳酸钠合成的 PAS， $\text{Al}(\text{III})$ 浓度为 $1.15\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ，但是稳定性以及 Al_b 和 Al_c 含量均未达到最佳；氢氧化钠合成的 PAS， Al_b 和 Al_c 含量最高， $\text{Al}(\text{III})$ 浓度为 $1.57\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ，但稳定性太差，产品保存的问题需要解决；铝酸钠合成的 PAS， $\text{Al}(\text{III})$ 浓度为 $2.12\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ， $\text{Al}_c\%$ 含量为 48.9%，稳定性一般。综合上述碱化剂的特点，选用以铝酸钠为主，适当比例碳酸氢钠的混合碱化剂。一方面提高了 PAS 的铝含量，另一方面提供了大量 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 离子可产生的环境，为 Al_b 和 Al_c 产生提供了先决条件，提高 Al_{13} 在产品中的含量，在保证稳定性的同时，进一步保证混凝效果的提高。

表 1 不同碱化剂的性能比较					
Table 1 Comparison with capability of different alkalis					
碱化剂	$\text{Al}(\text{III})$ 浓度/ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\text{Al}_b/\%$	$\text{Al}_c/\%$	稳定性	总铝含量/ $\%$
铝酸钠	2.12	26.0	48.9	少量沉淀	89
碳酸氢钠	0.5	28.8	36.4	无沉淀	100
碳酸钠	1.15	24.1	42.3	有结晶物	77
氢氧化钠	1.57	33.7	38.1	大量沉淀	72

用 Ferron 逐时络合比色法比较了不同 B 值的 PAC 和 PAS 中铝形态的分布，数据如表 2。由表 2 可知，两种絮凝剂随碱化度 B 值的升高， Al_b 先升高后降低， Al_c 一直保持升高，PAS 与 PAC 的 $\text{Al}_b\%$ 最高点的 B 值不同，在 B 值为 1.5 时，PAS 即出现 Al_b 最大值，这与 PAC 有一定差异。对聚铝来说， Al_b 最高值的出现与溶液铝浓度也有一定关系，但对 PAS 来说，其根本原因在于 SO_4^{2-} 的影响，即 SO_4^{2-} 的桥联作用。

表 2 不同 B 值的 PAC 和 PAS 中的铝形态的分布

Table 2 The Distribution of aluminum stability with different B of PAC and PAS

B	PAC			PAS		
	Al _d / %	Al _b / %	Al _c / %	Al _d / %	Al _b / %	Al _c / %
1.0	35.61	34.88	29.51	28.34	39.58	32.08
1.5	19.53	25.64	54.83	15.89	42.18	41.93
1.8	9.83	21.94	68.23	8.54	28.10	48.86

在高速剪切条件下，乳化时间及熟化时间对产品质量参数及稳定性的影响见表 3。由表 3 可知，乳化时间对熟化时间、铝形态和稳定性均有一定影响，随着乳化时间的延长，Al_b% 缓慢上升，Al_c% 有所降低，铝形态趋于稳定。乳化时间小于 5min，无法形成稳定产品；对 Al(Ⅲ) 浓度为 2.12mol·l⁻¹，B 值为 1.8 的 PAS，乳化时间为 15min，可满足产品的要求，时间过长，对 PAS 的影响变化不大。

表 3 乳化时间对 PAS 的铝形态及稳定性影响*

Table 3 Influence of emulsification time with aluminum configuration and stability

乳化时间/min	熟化时间/d	Al _d / %	Al _b / %	Al _c / %	稳 定 性
5	—**	—	—	—	—
10	2	18.1	24.0	57.9	少量浑浊
15	1	20.1	28.0	51.9	无浑浊
20	1	21.1	29.0	49.9	无浑浊

注：* PAS 铝浓度为 2.12mol·l⁻¹，B 为 1.8。 ** 产品乳化时间为 5min 太短，无法形成稳定产品。

通过上述实验，确定高速剪切合成聚合硫酸铝的最佳条件：混合碱化剂选用以铝酸钠为主，适当比例碳酸氢钠的混合碱化剂，B 值为 1.5 时，Al_b% 含量最大，Al(Ⅲ) 浓度为 2.12mol·l⁻¹，B 值为 1.8 时，乳化时间为 15min。

2.2 PAS 混凝特性

在 pH= 7.0 的条件下，AS、PAC 和 PAS 混凝体系中余浊与 Zeta 电位的变化如图 1 所示。图 1 表明，随着投药量的增加，高岭土的 Zeta 电位升高并逐渐由负到正变化；PAS 的 Zeta 电位上升幅度低于 PAC；体系剩余浊度迅速降低，至最低点后又逐渐升高。投加到水中的 Al_b 和 Al_c 聚合形态，对负电荷表面颗粒的强烈吸附/电中和作用及絮凝架桥和网捕卷扫作用导致高效絮凝作用的发生。PAS 的 Al_c 形态均倾向于生成带电量较低的无定形氢氧化铝沉淀，新生成的无定形沉淀具有很大比表面，在其形成进程中高岭土可粘附卷扫于沉淀中而被除去，因此，PAS 的混凝以电中和及网捕卷扫两种作用共存。

调节不同 pH 值，比较 AS、PAC、PAS 的适用范围，结果见图 2。由图 2 可见，在相同投加量的情况下，PAS 受 pH 值影响最小，即 PAS 的 pH 值适用范围最宽。水质 pH 值较低时水质余浊变化幅度较大，AS 受 pH 值的影响尤为明显。

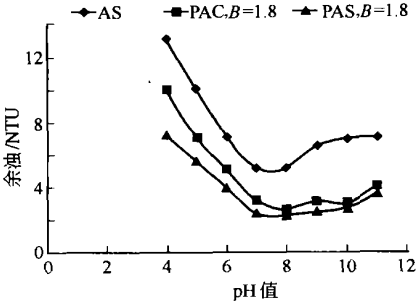
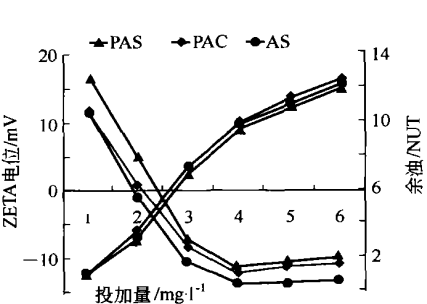


图 1 投加量对余浊及 Zeta 电位的影响

图 2 pH 值对 AS、PAC、PAS 混凝效果的影响

Fig. 1 Effect of dose on residual turbidity and Zeta

Fig. 2 Effect of pH on AS, PAC and PAS

选用 AS、PAC ($B_{1.8}$) 和 PAS ($B_{1.8}$) 做沉降特性实验, 原水浊度 50NTU, pH 值 7.5, 投加量为 2mg 测量不同时间水中余浊变化, 比较 AS、PAS 和 PAS 的絮体沉降特性, 结果见表 4. 由表 4 可知, 相同时间和相同 Al_2O_3 投加量下, PAS 的混凝效果明显优于 PAC 和 AS. 沉降时间越短, 效果越明显, 15min 后, 余浊变化幅度减小. PAS 形成絮体沉降性能的加强在于 PAS 中 Al_c 与水中胶体颗粒形成较大较为密实絮体, SO_4^{2-} 本身亦加速絮体沉降性能.

表 4 PAS、PAC、AS 的絮体沉降特性比较

Table 4 The sedimentation of aluminum in water treated by PAS, PAC, AS							
沉降时间/min	5	7	10	12	15	17	20
AS 余油/ NTU	7. 7	4. 6	3. 8	2. 4	2. 1	1. 8	1. 6
PAC 余油/ NTU	5. 6	3. 4	2. 5	1. 5	1. 2	1. 1	0. 75
PAS 余油/ NTU	4. 8	2. 5	1. 8	1. 13	0. 85	0. 80	0. 61

表 5 列出了三种絮凝剂在不同 pH 值时的残留铝含量 (未扣除高岭土悬浊液本身的铝含量). 结果表明: 随着 pH 值的升高, 三种絮凝剂在水中的残留铝含量都出现先降低后升高的相同规律, 即中性水质时, 残留铝含量最低, 而在酸性或碱性条件下均较高; PAS 处理后的残留铝含量受 pH 值影响最小. pH 值小于 5.5 时, 残留铝含量随 pH 值的升高而降低; pH 值 7—8 时, 铝盐水解而形成大量的无定形 $Al(OH)_3$, 吸附网捕而使残留铝含量达到最低; pH 值大于 9 时, 由于 $Al(OH)_4^-$ 的产生, 残留铝含量反而上升. 过滤对残留铝含量的影响较大, pH 值为中性或碱性时, 过滤去除作用较酸性明显.

表 5 PAS、PAC 和 AS 处理后残留铝含量的比较

Table 5 The residual aluminum content in water treated by PAS, PAC, AS									
pH 值	AS			PAC			PAS		
	5. 5	7. 5	9. 5	5. 5	7. 5	9. 5	5. 5	7. 5	9. 5
滤前铝含量/ $mg \cdot l^{-1}$	0. 45	0. 32	0. 38	0. 41	0. 28	0. 33	0. 35	0. 24	0. 25
滤后铝含量/ $mg \cdot l^{-1}$	0. 38	0. 28	0. 33	0. 35	0. 25	0. 28	0. 28	0. 20	0. 24

3 结论

在高速剪切条件下, 采用一次加碱法合成的 PAS 最佳 B 值为 1.8, B 值高于 1.8 时, 产品稳定性下降, 混凝效果同时降低. 强制碱化剂的选用不仅提高了产品氧化铝的含量, 而且促进了 Al_b 含量和 Al_c 含量的提高, 具体表现为混凝效果的提高和絮体沉降性能的加强. 乳化时间和剪切速度对产品稳定性均有一定影响, 进而影响产品的质量; PAS 的 pH 值适用范围较宽, 处理后水中残留铝含量低.

参 考 文 献

- [1] 汤鸿霄, 无机高分子絮凝剂的基础研究. 环境化学, 1990, 9(3): 1—12
- [2] Arnold-smith A K, Christie R M, Polyaluminum Silicate Sulfate — A New Coagulant for Potable and Wastewater Treatment. Proc. of the 5th Gothenburg symposium, France. 1992, 203—219
- [3] 中华人民共和国国家标准. 水处理剂——聚合氯化铝, GB 15892 1995
- [4] 冯利, 栾兆坤, 汤鸿霄, 铝水解聚合形态研究方法的对比. 环境化学, 1993, 12(5): 373—379
- [5] 田秀君, 张葆宗, 聚合铝混凝处理水中残留铝测定方法研究. 工业水处理, 1995, 15(2): 23—24
- [6] 栾兆坤, 汤鸿霄, 聚合铝凝聚特征及作用机理. 环境科学学报, 1992, 12(2): 129—137
- [7] Akitt J W, Farthing A, Aluminum-²⁷NMR Studies of the hydrolysis Aluminum(III). *J C S Dalton Trans.*, 1981, Part 2—5 1606—1626
- [8] Parker D R, Bertsch P M, Formation of the Al_{13} Tridecameric Polycation under Diverse Synthesis Conditions, *Environ. Sci. Technol.* 1992, 26(5): 914
- [9] Turner R C, A Second Species of Polynuclear Hydroxaluminum Cations, its Formation and Some of Its Properties, *Can J Chem.* 1976, 54 1910

PREPARATION AND CONFIGURATION CHARACTERIST OF POLYALUMINUM SULFATE

QING Jian-chang^{1,2} FENG Xue-dong^{2,3} LUAN Zhao-kun^{2* *} MA Yan-fei³

(1 State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085; 2 Shengli Oilfield, Chunliang Oil Extraction Plant, SINOPEC, Dongying, 257000;

3 College of Resource and Environmental Engineering, Shandong University of Technology, Zibo, 255049)

ABSTRACT

A method of manufacturing polyaluminum sulfate with aluminum sulfate was introduced. In order to increase flocculating effectiveness and aluminum concentration, several alkaline substances were selected and the effect of B on aluminum configuration was studied. Flocculating effectiveness of AS, PAC and PAS was studied by coagulation test. The residual aluminum of AS, PAC and PAS in treated water were examined. The experimental results show that the Al_a of PAS is less than PAC's, the Al_b of PAS is approximate to PAC's and the Al_c of PAS is more than PAC's under identical B . PAS has wide pH range, good subsidence performance and low residual aluminum.

Keywords: polyaluminum sulfate, configuration, coagulation.