

PACS 絮凝剂——用硫酸根增聚的聚羟基氯化铝

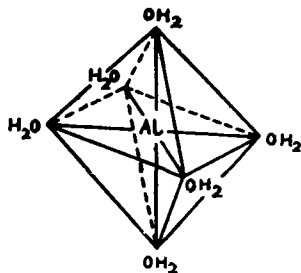
化学系物理化学科研小组

近二十年来在排水给水工程、工业废水处理以及化工生产的液—固分离过程中，广泛地使用一种无机高聚物电解质絮凝剂——聚氯化铝（文献简称PAC）⁽¹⁾ 或称聚羟基氯化铝、聚羟基络合铝⁽²⁾、碱式氯化铝⁽³⁾。

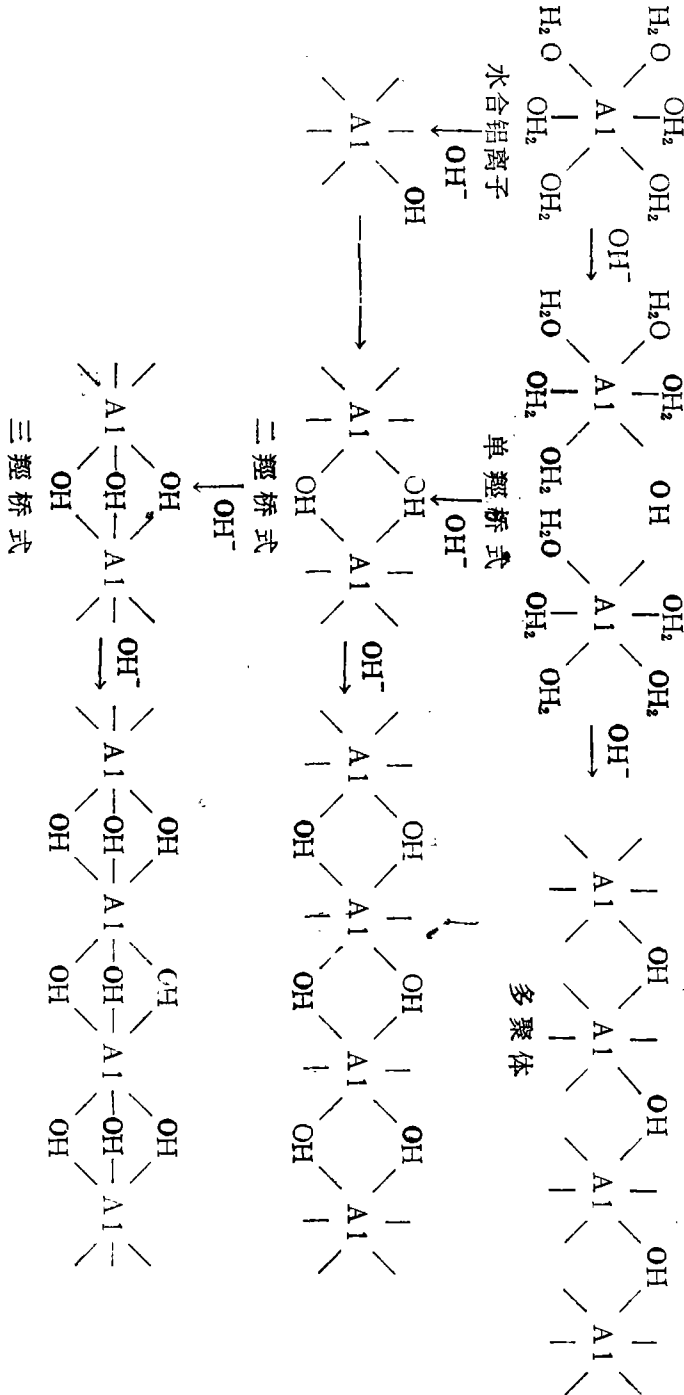
聚羟基氯化铝能使以胶体状态分散在水中的悬浊微粒形成絮团，促进絮团联成大悬粒，以加速沉降和过滤。它比常用的明矾、硫酸铝、氯化铝、硫酸白土等为优：絮凝效率可提高三四倍，对水质 PH 降低小，有较宽的适应范围等等。这些优异的特性都与聚合度提高有关。为要进一步提高其凝聚性能，必须提高聚合度，一般都采用提高碱化度的方法。但碱化度高，稳定性就要显著降低，这是一对相互矛盾的因素。所以由此法获得的聚合度一般只能达到 8~10 范围，也就是说只能得到 16~20 个铝原子的聚合体，要进一步再提高就有极大困难。为克服这一矛盾，国外文献报导⁽⁴⁾，用多价阴离子来增加聚合度，其中较为经济合理的是用硫酸根离子 SO_4^{2-} ，但多属专利，报导很简单，控制的范围条件划得很宽。我们的工作主要在于确定较实际的配比、操作条件及使用性能。这种用硫酸根增聚了的 PAC 常常用 PACS 表示。

一、基本原理

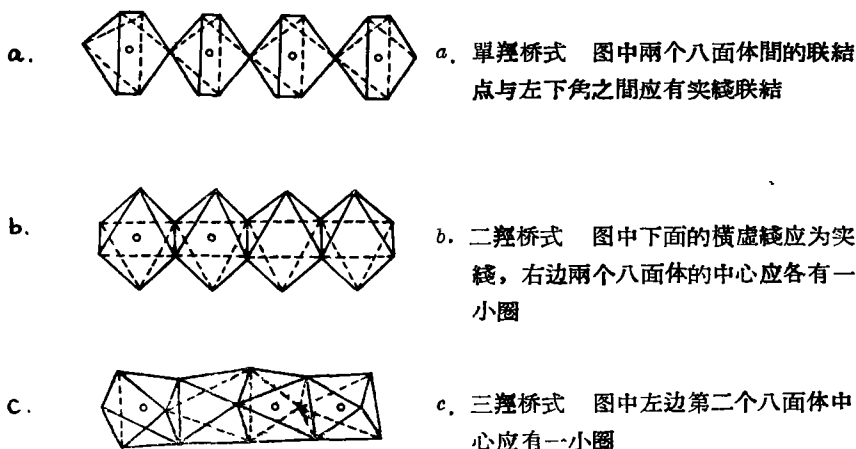
在水溶液中的氯化铝，其铝离子以六配位正八面体水合络离子形式存在，有如下图：



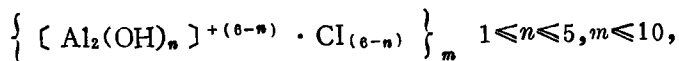
当逐步提高溶液PH值时(即碱化),这些水合络离子每两个之间可借羟基OH桥联成单羟桥式、二羟桥式、三羟桥式的双核络合铝,它们似高分子中的单体,多次重复这一基元而成为多聚体。其形成的过程可图示如下,



它们的立体结构式如下:

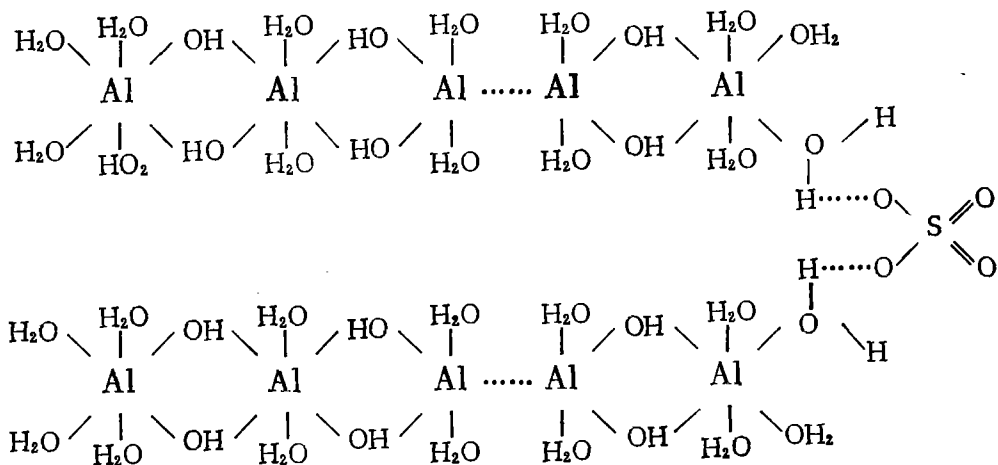


一般可表示如下面的化学通式:



n 是羟基数目, m 表示聚合度。

用 SO_4^{2-} 增聚了的 PAC 其结构还未能确切证明, 但有人认为可能是^[1],



二、PACS 的制备方法

我们制备的PACS(Ⅱ)-65主要控制如下指标:原料的克离子比 $Al^{+++}/SO_4^{=}$ = 16, OH^-/Al^{+++} = 1.95(即碱化度65%), 溶液浓度按 Al_2O_3 重量计6.43%。

具体步骤如下:称 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 45.26克(0.1879克分子)与 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 晶体2.72克(0.00408克分子), 混合均匀后, 加40ml水, 加热至80℃左右使完全溶解。另称取无水碳酸钠 20.25克(0.196克分子), 溶于50ml水中。在室温条件下将后一溶液分批倒进前一溶液中, 适当搅拌(注意防止溶液飞溅或冲溢), 直至停止冒气泡、完全清透, 反应即算完成。加水稀释至溶液总重达158.5克, 即得含 Al_2O_3 重量为6.43%的PACS(Ⅱ)-65成品, 必要时可在低于100℃下烘干制成固体产品。成品极易吸潮, 必须保存于密封的瓶内, 使用前临时配成0.1%溶液再投入水样中。

日本伴繁雄等的方法是将硫酸铝、氯化铝分别碱化后再混合, 在低于100℃熟化^[4]。这个方法工艺较复杂, 不易控制, 所得产品往往容易在稀释时发生水解现象。我们改用先按所需的 $Al^{+++}/SO_4^{=}$ 比配好溶液后再碱化的方法, 工艺简单, 质量稳定, 省去加热熟化工序, 浓溶液储存稳定性好, 稀释时未发现水解现象。

三、凝聚效果测试

试验的方法是往人工调制的水样中投入一定量的絮凝剂, 充分搅拌后静置一定时间, 吸取上层清液, 比较其残余浊度。

<1> 水样制备

往6000ml自来水中加18克白土搅匀后装在有刻度的高筒玻璃缸中, 静置30分钟, 立即从4000ml标度处吸取上层浊水2000ml, 再加自来水稀释至浊度为30°, 作为供试水样。

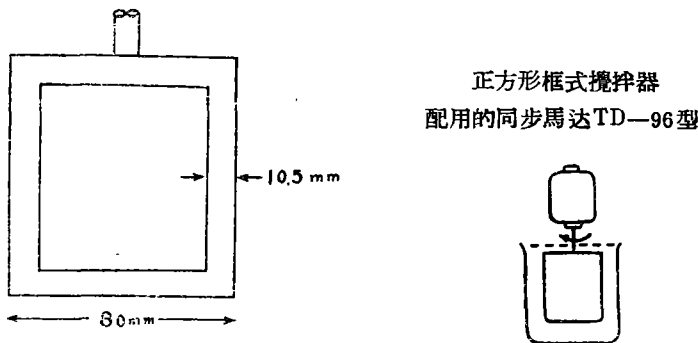


图 3

〈2〉 沉降试验

在 1000ml 的烧杯中盛一升水样，用同步马达带动框式搅拌器，在搅拌下加入 1ml 0.1% PACS 溶液，搅拌 7 分钟（转速 96 转/分），静置 5 分钟，取上层清液放到样品管中，水层厚度为 27cm，用浊度计测定残余浊度。

四、实验结果与讨论

1、PACS 中 SO_4^{2-} 含量的研究。从（表 1）数据可以看出， $\text{Al}^{+++}/\text{SO}_4^{2-}$ （克离子比）为 16 时，净水的效果最佳。

表 1 碱化度 65% 的 PACS 中 $\text{Al}^{+++}/\text{SO}_4^{2-}$ 比值对净水效果影响
（投剂量 1 PPM）

$\text{Al}^{+++}/\text{SO}_4^{2-}$ (克离子比)	透射光电流 (微安)	残余浊度 (度)
8.0	74.5	30.0
10.0	76.0	29.0
12.0	84.5	21.5
14.0	86.0	20.0
15.0	87.0	19.0
16.0	89.0	16.0
∞	78.7	26.5

2、在维持 $\text{Al}^{+++}/\text{SO}_4^{2-}$ 比值一定时，碱化度越高凝聚效果越好〔表 2〕。但碱化度超过 65% 时，难于得到稳定的产品。

表 2 $\text{Al}^{+++}/\text{SO}_4^{2-}$ 比值为 16 时 PACS
碱化度对净水效能的影响
（投剂量 1 PPM）

碱化度	透射光电流 (μA)	残余浊度 (度)
33%	88.2	17.0
50%	94.6	8.0
65%	96.0	6.0

表 3

药剂类别	透射光电流 (μA)	残余浊度 (度)
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	89.7	15.5
AlCl_3	90.0	15.0
PAC	94.5	8.0
PACS	97.0	4.5

3、各种絮凝剂净水效能比较。（表 3）说明，当碱化度均统一用 50%、投剂量 1 PPM 时，PACS 的除浊效果比 PAC 提高近一倍，比 AlCl_3 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 约提高二倍。

4、关于 PACS 的稳定性。含 Al_2O_3 为 6.43% (重量) 浓度、碱化度 50%， $\text{Al}^{+++}/\text{SO}_4^{=} = 8.0$ 的 PACS 经保留一年，仍没产生沉淀现象；含 Al_2O_3 (重量) 为 2%、碱化度为 65%、 $\text{Al}^{+++}/\text{SO}_4^{=} = 16$ 的 PACS 也已存放七个月，仍未有明显的变异，凝聚效果仍然良好，表明具有一定稳定性。更可靠的数据仍需进一步观察试验。

5、我们曾试验过 PACS 对自来水中溶解状态的六价铬的脱除效果，下列图表说明它能使水质中六价铬的含量降低且随投药量增加而递减（分析方法是二苯碳酰二肼显色后用分光光度计测定光密度）。

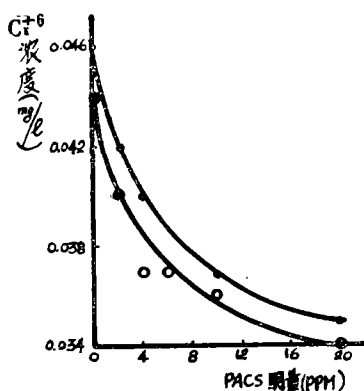


图 4

表 4

实验编号	PACS 添加量 (PPM)	0	2	4	6	10	20
1	光密度读数	0.064	0.058	0.055	0.058	0.051	0.049
	Cr^{+6} 浓度 (mg/l)	0.046	0.042	0.039	0.042	0.037	0.035
2	光密度读数	0.062	0.056	0.052	0.052	0.050	0.048
	Cr^{+6} 浓度 (mg/l)	0.044	0.040	0.037	0.037	0.036	0.034

参 考 资 料

- (1) 《聚合氯化铝凝聚剂的基础研究》伴繁雄, 幡野昭五, 小林昭根等 水道协会杂志(1968.5)
- (2) 哈尔滨市建设管理局研究所《城建科技情报》第5期第1—18页(1974.7)
- (3) 《化学通报》2总89页(1974)
- (4) 《水悬浊液的凝集处理方法》日本特許公告NO: 19242 昭和47年(1972)