

# 改性 PAC 的制备及在废水处理工艺中的应用

俞 锋, 刘遂庆

(同济大学, 环境科学与工程学院, 上海 200092)

**摘 要:**针对几种典型的工业废水处理工艺,指出采用传统 PAC 混凝剂的不足,提出 PAC 混凝剂制备的一些改良方法及在废水处理工业中的应用,其中包括:对聚合氯化铝的合成工艺的改进,在聚合氯化铝的制造过程中,引入一种或一种以上的阴离子,依据协同增效的原理,将聚合铝与一种或一种以上的其他物质进行复合而得到新型高效混凝剂。

**关键词:**印染废水;改性聚合氯化铝;色度;含油废水;  $Al_3O_4(OH)_7^{2+}$ ; 碱化度;造纸废水

**中图分类号:** X703; R123 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-695X(2003)04-0153-03

## Improved Method of PAC Coagulant Prepare and Its Application to Industrial Wastewater Treatment

YU Feng, LIU Sui-qing

(School of Environmental Sciences and Engineering, Tongji University, Shanghai 200051, China)

**Abstract:** In the light of some crafts, it is pointed out the deficiency of adopting traditional PAC coagulant in several typical industrial wastewater treatment, put forward some improved method of PAC coagulant prepare and its application in industrial wastewater treatment, including: improvement of Polyaluminum chlorides synthetic craft one or more than one anion in the course of the manufacture of Polyaluminum chlorides together, according to Principle that efficient improves in coordination get the new-type high-efficient coagulant compounded with one or more than one other materials.

**Key words:** dyeing wastewater; modified PAC; chromaticity; oily wastewater;  $Al_3O_4(OH)_7^{2+}$ ; degree of alkalization; paper manufacture wastewater

### 概 述

自聚合氯化铝(PAC)问世以来,就被广泛应用于水处理工艺。

近年来,特别在工业废水处理领域应用前景广阔。与其他无机净水剂相比,这种复合混凝剂混凝效果更加显著,产生的污泥量更少,对于水温,尤其在低温水中效果比其他药剂要好,矾花体易形成,沉降速度更快,能在更广泛的范围内降低处理水的 pH 值。但产品的聚合度对处理的性能有很大影响,或者产品因有色而存在影响,比如印染废水的除色效果等因素,为此,寻找一种改性的制备方法,对 PAC 进行改良,使其对处理水的混凝效果更好,并且成本低。

目前,针对不同的工业废水,常采用以下几种改进方法:①对 PAC 的合成工艺进行改进;②PAC 的制造过程中,引入一种或一种以上的阴离子,从而一定程度上改变聚合物的形态结构及分布;③依据协同增效的原理,将聚合铝与一种或超过一种的

其他物质(包括有机的或无机的)复合而制得的新型高效混凝剂。

### 1 改性 PAC 在印染废水处理工艺中的应用

#### 1.1 改性 PAC(无色 PAC)的制备

**试剂:**铝灰,铝矾土,盐酸(工业废盐酸),氢氧化钠(工业品)。

将体积分数为 18% 的废盐酸注入耐酸缸中,通入蒸汽直接加热,然后在搅拌下缓慢地加入铝矾土,随着反应的进行,溶液的 pH 值上升到 4.2 ~ 4.5,相对密度达到 1.2 左右后,反应液全部放入澄清槽中,加入聚丙烯酰胺絮凝剂,用压缩空气搅拌 25 ~ 35 min,进行静置沉降,清液送入蒸发器减压蒸发,经冷却、离心脱水、干燥,即制得无色树脂状 PAC 晶体。

收稿日期:2003-08-09;修订日期:2003-09-09

作者简介:俞 锋(1978—),男,江西东乡人,在读硕士研究生,研究方向为水处理技术。

## 1.2 处理的结果研究

在对印染废水的试验研究中发现,以铝灰为原料制备聚合铝过程中,因反应液颜色太深,加入聚丙烯酰胺絮凝剂,用压缩空气搅拌 20 ~ 30 min,最终产品的颜色仍然较深,且聚丙烯酰胺的加入量很难控制。而采用铝矾土为原料制备的聚合铝是无色的,且聚丙烯酰胺的加入量容易控制。具体反应条件为:聚合温度 105 ~ 115 °C,聚合时间 4 ~ 16 h,聚丙烯酰胺加入量 0.001% ~ 0.05%。搅拌时间 25 ~ 35 min。在对几种 PAC 和采用这种方法制备的聚合铝处理印染废水的效果对比中,本产品的脱色率达到 90% 以上,而同类产品为 60% ~ 70%; COD 的去除率为 80%,而同类产品的去除率为 50% 左右。在对不同染料的处理效果中,发现产品的处理效率均在 90% 以上,而普通产品为 70% 左右。由此可见改性是成功的,但必须对药剂反应的 pH 值、药剂投入量、搅拌时间、澄清时间进行控制。最佳 pH 值为 7 ~ 8,这是因为聚合铝的水解聚合形态强烈地依附于水体的 pH 值,在 pH 值比较低时,水解形态以单体为主,在中性范围内多为多核水解产物。考虑到经济成本同时兼顾处理效果,投加量宜采用 80 mg/L 左右。

染料废水的色度去除率随搅拌时间的延长而加大,这是因为搅拌可增加絮凝剂与废水中悬浮粒子相互碰撞的频率,延长搅拌时间可促使絮体与微粒接触,吸附时间增长,从而提高絮凝效果,但搅拌过于激烈,容易打碎业已凝聚的絮体,反而不利于沉淀,因此,确定最佳搅拌时间应为 5 min 左右。印染废水的处理效果随澄清时间延长而更好,但达到一定的时间后,处理效果就不明显,故最佳澄清时间为 20 min 左右。

与同类产品相比,无色 PAC 具有更高的电中和与吸附架桥能力,从而表现出较优异的凝聚作用和除浊性能,在不增加处理费用的条件下,处理效果可提高 10%。

## 2 改性复合碱式氯化铝在含油废水处理中的应用

### 2.1 制备方法

在选择改进碱式氯化铝性能的技术路线时,依据协同增效原理,在制备碱式氯化铝的过程中,引入 Fe(Ⅲ),使 Al(Ⅲ)与 Fe(Ⅲ)发生共聚合。将  $\text{AlCl}_3$  与  $\text{FeCl}_3$  按一定摩尔比混合,配制成一定浓度的水溶液,在加热、快速搅拌的条件下,以不同的碱化剂制得不同碱化度、不同配比的碱式氯化铝。

### 2.2 含油废水处理工艺的关键

在溶气气浮法处理含油废水的破乳操作中,主要考虑用混凝剂水解产物的压缩双电层、吸附电中和作用使乳化油脱稳。在混凝过程中,铝盐水解反应与其电中和吸附脱稳作用大致是同步进行的,即在快速混合阶段完成的。因此,铝盐水解产物的存在形态对含油废水的破乳操作是至关重要的。在水处理工艺过程中,铝系混凝剂中主要发挥作用的是  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ ,当以压缩双电层、吸附电中和为目的时,往往希望铝盐的水解产物以  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$  为主。

根据  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$  形成的水解反应式:



可以计算 OH 与 Al 的摩尔数之比为 2.15,这一结果为人们获得高性能混凝剂提供了线索:控制一定的碱化度 B,可以获得所需要的水解产物。根据以上讨论,控制参数选碱化度(B),其控制范围为 2.15 左右。由碱化度定义,用所测得改进型复合碱式氯化铝 [OH] 与  $[\text{Al}^{3+}] + [\text{Fe}^{3+}]$  的摩尔数之比为 B。

### 2.3 制备的参数控制

根据试验研究,影响改进型复合碱式氯化铝除油性能的主要因素是碱化度,其次为铝铁比和投量,碱化剂种类影响最小。虽然,碱化剂种类对复合碱式氯化铝除油性能的影响较小,但是值得注意的是,以 CaO 为碱化剂制备的碱式氯化铝,其除油性能优于其他碱化剂得到的改性复合碱式氯化铝。

### 2.4 对含油废水处理效果的分析研究

试验表明,对不同的含油废水,采用溶气气浮法处理,存在一个最佳的条件(碱化度、铝铁比、投量)。同时,也表明改性复合碱式氯化铝的除油性能优于普通聚合氯化铝。

## 3 改性 PAC 在造纸废水处理工艺中的应用

### 3.1 制备

对于高效絮凝剂而言,不但应有较强的电中和能力,同时还应有较强的颗粒物间架桥的能力。目前,对聚合铝、聚合铁与活化硅酸等各种无机复合型絮凝剂的研制和应用较多,这类复合絮凝剂尽管能够不同程度地提高絮凝性能,但对电中和能力而言,复合后的絮凝剂相对原来的聚合铝、聚合铁都有所降低。因此,人们开始依据协同增效的原理,将 PAC 与 1 种或 1 种以上的有机化合物复合,从而制得一类更高效的新型复合絮凝剂(PACP)。有机

高分子(OP)的引入会对 PACP 的电荷特征及结构特征产生一定的影响。

将一定浓度和一定体积的  $\text{AlCl}_3$  溶液倒入烧杯中,在低温加热条件下启动搅拌器进行强烈搅拌,缓慢滴加有机高分子溶液至预定的有机高分子/总铝的比值 [ $m(\text{O})/m(\text{A}) = m_{\text{op}}/m_{\text{Al}}$ ],其中  $m_{\text{op}}$  为 PACP 中 OP 的质量浓度(g/L),  $m_{\text{Al}}$  为 PACP 中 Al(Ⅲ)的质量浓度(g/L)。然后滴加 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液,待碱液全部滴完后,继续搅拌让其反应。经数小时后,即制得不同  $m(\text{O})/m(\text{A})$  的透明、略带微浊的 PAC 与有机高分子复合絮凝剂。

### 3.2 特性

$\zeta$  电位在水处理工艺技术中是衡量胶体脱稳程度的传统指标。但  $\zeta$  电位的测定较为困难,精度较低,且很难用于在线连续检测。近年来,流动电流(Streaming Current, SC)技术逐渐被广泛应用于研究混凝剂的电流特征,以及混凝剂对胶体颗粒表面电荷的相互作用,有研究表明:流动电流与  $\zeta$  电位是对同一本质现象不同侧面的描述,在一定的实验条件下,流动电流与  $\zeta$  电位是线性相关的。因此,也可以用流动电流的检测来反映水中胶体的脱稳程度。

流动电流的检测结果表明证实了 PACPc 所带正电荷相比 PAC 有明显的增强,对颗粒物负电荷进行中和的能力有明显提高。复合絮凝剂电中和能力的提高也从一方面解释了 PACPc 相对于 PAC 的絮凝性能明显提高的原因,研究表明, PAC 和阳离子型有机高分子复合时,其正电荷能相互增强,但这种增强并不是简单的加和关系。

阴离子型有机高分子在 PACP 中所起的主要作用是架桥功能,而此功能的有效发挥应以不大幅度地降低 PAC 的电中和能力为前提,根据研究结果,阴离子型有机高分子与 PAC 的复合,并没有显著降低 PAC 的正电荷,因此, PAC 与阴离子型有机高分子复合制得高效的复合絮凝剂也是完全可行的。

阴阳离子两种类型的有机高分子分别与 PAC 复合而成的 PACPa 和 PACPc,其聚集体的尺寸远大于 PAC,且 PACPa 大于 PACPc。其聚集程度不同的原因在于:一方面电荷特性不同, C970 为阳离子型有机高分子,而 A803 为阴离子型有机高分子;另一方面,分子质量不同, C970 的分子质量较低,大约在 300 万,而 A803 的分子质量超过 400 万。 PAC

的  $\text{Al}_{13}$  带有较强的正电荷,当它与阳离子型有机高分子结合后,正电性有所增强,从而使得在 PACPc 体系中聚合物间静电斥力加强,在体系浓度相对较高情况下,有机高分子链的伸展程度受到一定限制,加之其自身的分子链较短,故前者形成的枝状物尺寸也就较小。反之,阴离子型有机高分子由于带负电荷,与  $\text{Al}_{13}$  形成的聚合物之间的静电斥力较小,其分子链能够较充分地伸展,加之其分子链较长,因此,其聚集体的尺寸明显大于 PACPc 的尺寸。

### 3.3 去除效果分析

研究分析,相比 PAC 单独使用时的效果,复合絮凝剂 PACP 不论是 PACPc 还是 PACPa,对造纸综合废水的脱除效果均有明显地提高;同时, PAC - 阳离子型有机高分子复合絮凝剂(PACPc)的使用效果又优于 PAC - 阴离子型有机高分子复合絮凝剂(PACPc)效果。

## 4 结论

随着工业的发展,产生的废水量也越来越多,废水中的污染物也越来越复杂。为了有效而经济合理地处理工业废水,以减少对环境的危害,必须研究高效的混凝剂。一方面应提高废水中污染物的去除率,另一方面还要考虑混凝剂的合理成本和产生的污泥量。现有的混凝剂对复杂的工业废水去除效果不太明显,因此,对现行的混凝剂进行合理的改良,使其适合多变的工业废水是行之有效的途径。

### [参考文献]

- [1] DULKO James M. Polyaluminum Chlorides and Polyaluminum Chlorosulfates Methods and Compositions[J]. Delta Chemical Corporation (Baltimore, MD), 1998, 213 284:423 - 462.
- [2] NIJIMA Toshio. Process for Treating Wastewater Containing a Resin [J]. Fuji Jukogyo Kabushiki Kaisha (Tokyo, JP), 1999, 393 82:210 - 626.
- [3] 杨永哲,王志盈,王晓昌.改进型复合碱式氯化铝在处理含油废水中的应用[J].给水排水,2001,27(12):76 - 78.
- [4] 龙柱,胡志斌,杨淑慧,等.聚合氯化铝-有机高分子复合絮凝剂处理造纸废水[J].中国造纸,2001,4:21 - 24.
- [5] 徐肖邢,陈爱英.改良聚合氯化铝絮凝剂的制备及其对印染废水的絮凝性能[J].常熟高专学报,2001,15(4):21 - 24.
- [6] PITZER Charles L. Method for the Removal of Silicon and Heavy Metals from a Queous[J]. USA: Finchem Inc, 2000, 697 220:210 - 712.