

## 聚合硫酸铝的制备及其混凝性能

汪琳<sup>1</sup>, 李明玉<sup>1</sup>, 方刚<sup>1,2</sup>, 冯兆敏<sup>2</sup>

(1. 暨南大学环境工程系, 广东 广州 510630; 2. 珠海市供水总公司, 广东 珠海 519020)

**[摘要]** 本实验以硫酸铝和活性氢氧化铝为主要原材料制备了高稳定性的聚合硫酸铝(PAS), 并对其混凝性能进行了研究. 对PAS的稀释稳定性和触水后快速水解特性进行了分析探讨, 考察了PAS的盐基度、投加量、水温 and 水的pH等因素对其混凝性能的影响. 结果表明, 当PAS的盐基度为50%时, 其混凝除浊和对化学耗氧量(COD<sub>Cr</sub>)的去除率最高; 与聚合氯化铝(PAC)和硫酸铝相比, PAS不仅具有水解速度快、絮体大、沉降快、除浊效果好的特点, 而且在低温和低pH条件下, 仍具有优良的混凝沉降性能.

**[关键词]** 聚合硫酸铝; 硫酸铝; 混凝剂; 混凝性能

**[中图分类号]** TQ314.253 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1000-9965(2009)03-0277-05

## The preparation of polyaluminum sulfate and its coagulative performance

WANG Lin<sup>1</sup>, LI Ming-yu<sup>1</sup>, FANG Gang<sup>1,2</sup>, FENG Zhao-min<sup>2</sup>

(1. Department of Environmental Engineering, Jinan University, Guangzhou 510630, China;

2. Zhuhai Water Supply Company, Zhuhai 519020, China)

**[Abstract]** The high stability polyaluminium sulfate was made by using aluminium sulfate and activated aluminium hydroxide. The coagulative performance of polyaluminium sulfate was investigated. Its dilution stability and its characteristic of rapid hydrolysis after touch water were analyzed. The effects of the basicity, coagulant dosages, temperature, and the pH on the coagulative performance were researched. The experimental results show that the optimum basicity of polyaluminum sulfate is 50%. At this condition, it has the best coagulative character on removing turbidity and COD<sub>Cr</sub>. Compared with polyaluminium chloride, it has the feature of rapid hydrolysis, big flocs, fast settlement, and good turbidity removal. When the water temperature and pH are low, the polyaluminum sulfate still has good coagulative precipitation property.

**[Key words]** polyaluminum sulfate; aluminum sulfate; coagulant; coagulative performance

混凝沉淀是水处理中应用最广的方法之一, 铁盐[1-3], 其中聚合氯化铝(PAC)的混凝性能较优[4]. 聚合硫酸铝(PAS)具有与PAC相似的混凝效果, 并有

**[收稿日期]** 2008-10-27

**[基金项目]** 广东省重大科技专项(2006A36802001, 2007A032400001)

**[作者简介]** 汪琳(1983-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 水处理药剂和水处理技术

通讯作者: 李明玉, 教授. 电话: 020-39852811, 13302283608. E-mail: tlimy@jnu.edu.cn

更宽的 pH 适用范围和混凝反应速度等优势,但因 PAS 的稳定性较差,使其难以产业化. 本实验用硫酸铝和活性氢氧化铝为主要原料,在一定温度和压力下经反应可得到稳定性好、混凝效果优良的液体 PAS,经过蒸发浓缩和结晶后,得到了氧化铝质量分数为 27% 的固体 PAS,并与硫酸铝和 PAC 的混凝性能进行了对比研究, PAS 表现出了较优越的混凝沉降性能.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

主要仪器:电动搅拌器(江苏金坛医疗仪器厂);恒温加热器(海宁市新华医疗器械厂);ZR 智能型混凝试验机(深圳中润公司);STZ-A24 浊度仪(无锡市光明浊度仪厂);pH 计(上海精密科学仪器有限公司)等.

材料与试剂:硫酸铝(工业级,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量分数  $\geq 15\%$ );聚合氯化铝(自制,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量分数为 10%);活性氢氧化铝(自制);其它试剂均为分析纯.

### 1.2 PAS 的制备

在装有搅拌器、回流冷凝管和温度计的 500 mL 四口烧瓶中,首先加入 150 g 固体  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,再加入 150 ~ 200 mL 蒸馏水,加热并开动搅拌机进行搅拌,直至固体  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  完全溶解. 然后,将一定量新制备的活性氢氧化铝分批加入到上述 500 mL 的反应烧瓶中,控制体系温度在 85 ~ 115  $^{\circ}\text{C}$  进行反应,共计反应 6.0 h. 控制反应在前 2 h 内处于高温区,后 4 h 处于低温区,使所得 PAS 进一步聚合、熟化,最后得到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量分数在 8% ~ 12% 的稳定性能良好的 PAS 液体产品. 在 PAS 合成制备过程中,为了得到高盐基度的 PAS 产品,可通过控制加入适量的铝酸钠来实现. 另外,对上述所得的液体 PAS 产品进行加热蒸发浓缩、冷却结晶后,可得到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量分数大于 27% 的固体 PAS 产品. 所得固体 PAS 产品不易吸潮,易于贮存.

### 1.3 混凝试验方法

取水样 1 000 mL 于 ZR 智能型混凝试验机的搅拌杯中,先采用 300 r/min 快速搅拌 1.5 min,然后 150 r/min 中速搅拌 3 min,最后 50 r/min 慢速搅拌 3 min. 在快速搅拌开始时,加入一定量的混凝剂,混凝搅拌结束后,静置沉降 10 min,取上层清液进行分析测定浊度、化学耗氧量( $\text{COD}_{\text{Cr}}$ )等指标.

### 1.4 分析方法

PAS 产品中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和盐基度的测定,采用《水处理剂 聚氯化铝》(GB15892 - 2003)中规定的测定方法进行;水浊度的测定采用散射式 STZ-A24 浊度仪进行测定;水中  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的分析采用国家标准方法《水质化学耗氧量的测定 重铬酸钾法》(GB11914 - 89)进行测定.

## 2 结果讨论

### 2.1 PAS 的稳定性与触水水解絮凝速度

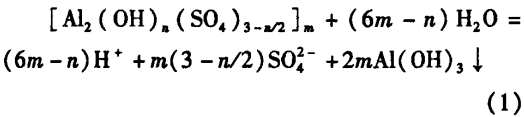
(1)PAS 的稳定性能 本实验分别制备了不同盐基度的 PAS 产品,其盐基度分别为:35%、40%、45%、50%、60%、67%. 在以往有关 PAS 研制的报道中<sup>[5-6]</sup>,由于所制备液体 PAS 的稳定性很差,需要加入有机酸等作为 PAS 的稳定剂. 否则,液体 PAS 容易出现沉淀而使 PAS 的混凝性能逐渐降低并最终失效. 本实验研制的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量分数在 8% ~ 12% 的液体 PAS,均具有良好的贮存稳定性,在一年的保存期限内,尚未出现沉淀等不良现象.

但是,与 PAS 原溶液相比, PAS 的稀释稳定性相对较差,即经过稀释后的液体 PAS 会在放置储存的过程中出现沉淀现象,从而影响到 PAS 的水处理混凝性能. 影响 PAS 稀释稳定性的因素,包括 PAS 的稀释倍数、PAS 的盐基度和稀释后的放置时间. PAS 的稀释倍数越大、盐基度越高、放置时间越长,其稀释液的稳定性就相对越低. 当在盐基度为 40% ~ 60%,稀释倍数为 10 倍时,30 min 内完全变成沉淀物而失效. 但在盐基度为 40% ~ 60%、稀释倍数不大于 3 倍时,对产品的稳定性和使用性能影响不大,在保存期内不会有沉淀物产生. 因此,对于液体 PAS 而言,在使用时应考虑采用低稀释倍数进行投加,以免影响其水处理混凝性能.

(2)PAS 的触水水解和絮凝速度 与  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  相比, PAS 的触水水解速度很快、絮凝矾花大、沉降快,尤其在低温和低 pH 条件下, PAS 的这些优势更为显著. 不仅如此,即使与 PAC 相比, PAS 的这些特点仍然突出. 因此,在水的混凝净化处理过程中,采用 PAS 作为混凝剂,其将有更宽的 pH 使用范围、更低的适应温度和较快的絮凝沉降速度,从而提高水处理设施的运行负荷.

与 PAC 相比, PAS 产品的盐基度较低,只能在盐基度小于 70% 的范围内稳定存在,而 PAC 的盐基

度在高达 90% 时仍然很稳定. 另外, PAS 既有稀释稳定性差的缺点, 也有触水后快速水解的优点. PAS 与 PAC 之间的这些显著差异, 可以从溶液中  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Cl}^-$  对  $\text{Al}^{3+}$  的络合能力不同得到解释:  $\text{Cl}^-$  对大多数金属离子的络合能力强于  $\text{SO}_4^{2-}$ . 在 PAS 的稀溶液中, PAS 能否稳定存在, 取决于溶液中的  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{OH}^-$  对  $\text{Al}^{3+}$  的络合或配位竞争能力. 由于  $\text{SO}_4^{2-}$  对  $\text{Al}^{3+}$  的络合能力相对较弱, 当 PAS 的稀释倍数较高或溶液 pH 较高时, 此时溶液中  $\text{OH}^-$  质量浓度较高, 促使  $\text{Al}^{3+}$  或预聚的  $\text{Al}^{3+}$  按照式(1)不断水解, 并最终形成  $\text{Al}_2(\text{OH})_3$  沉淀:



因此, PAS 的稀释稳定性较差, 并且产品的盐基度也较低. 但是, 对 PAC 而言,  $\text{Cl}^-$  与  $\text{Al}^{3+}$  的络合或配位能力很强, 当液体 PAC 即  $[\text{Al}_2(\text{OH})_n\text{Cl}_{3-n}]_m$  与液体 PAS 即  $[\text{Al}_2(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_{3-n/2}]_m$  所处的 pH 环境相同时,  $[\text{Al}_2(\text{OH})_n\text{Cl}_{3-n}]_m$  不会像式(1)一样向右进行水解反应, 只有当 pH 更高时才能发生进一步的水解. 所以, PAC 具有更高的稀释稳定性和高盐基度.

表 1 列举了 PAS、PAC 和  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  3 种混凝剂的混凝反应现象, 混凝实验方法如 1.3 节所述.

表 1 不同混凝剂的混凝实验现象				
混凝剂	$\rho(\text{Al}_2\text{O}_3)/$ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	矾花产生 的时间/s	矾花 大小	沉降 速度/s
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	3	100	最小	185
PAS	3	60	最大	65
PAC	3	75	次大	120

试验结果显示, 当 PAS 被加入水中后, 很快出现乳白色混浊现象, 这是其触水后快速水解的结果; PAS 出现矾花的速度最快, 并且形成的絮体颗粒最大、沉降速度最快.

2.2 PAS 的盐基度与混凝性能

盐基度是 PAS 性能和形态的重要指标之一. 提高盐基度不但可提高混凝效果, 还可以降低生产和使用成本. 提高盐基度或  $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量分数是提高 PAS 混凝性能的重要途径<sup>[7]</sup>.

本实验所用原水分别是东莞某造纸厂废水和用

高岭土配制的模拟水, 两种水样的初始浊度分别为 881NTU 和 98NTU, 造纸废水的初始  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  为 1 710  $\text{mg/L}$ . 采用不同盐基度的 PAS 对这两种水样进行处理, 通过混凝实验, 比较不同盐基度 PAS 的混凝特性, 结果见表 2 和表 3.

表 2 不同盐基度的 PAS 处理造纸废水的混凝性能比较				
B/%	$\rho(\text{Al}_2\text{O}_3)/$ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	残余浊 度/NTU	$\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})_{\text{剩余}}/$ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\text{COD}_{\text{Cr}}$ 去 除率/%
35	20	373	709.1	58.53
40	20	341	675	60.52
45	20	320	657	61.58
50	20	193	587.6	65.63
60	20	370	705.6	58.73

表 3 不同盐基度的 PAS 处理高岭土水样的混凝性能比较		
B/%	$\rho(\text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	残余浊度/NTU
35	0.8	11.7
40	0.8	7
45	0.8	4.2
50	0.8	3.6

由表 2 可知, 在其它条件一致的情况下, PAS 的盐基度对造纸废水的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率有明显的影响. 当盐基度不大于 50% 时, 随盐基度的增加, PAS 对浊度和  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的去除效果明显增加. 但当盐基度达到 60% 时, PAS 对浊度和  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的去除效果明显下降. 另外, 盐基度为 50% 的 PAS, 产生的矾花速度最快, 矾花体积最大, 且沉降速度也最快.

由表 3 可知, 在用高岭土配制的模拟水样中, 虽然 PAS 的投加量远小于造纸废水, 但其表现出来的混凝特性与造纸废水的相似. 当其盐基度在较低范围内(小于 50%) 递增时, 随盐基度的增加, 剩余浊度减小. 但是, 盐基度达到 60% 时, 情况则相反.

从表 2 和表 3 可知, 不同盐基度的 PAS, 其混凝效果不同. PAS 的盐基度在 50% 左右时, 其混凝性能最佳.

2.3 混凝剂的投加量对混凝性能的影响

用自制的 PAS 混凝剂对高岭土配制的模拟废水和广州某湖水进行了混凝处理, 同时与 PAC 和  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  混凝剂进行了对比试验. 两种原水的浊度分别为 101NTU 和 7.9NTU, 考察药剂投加量对混凝性能的影响, 实验结果见图 1 和图 2.

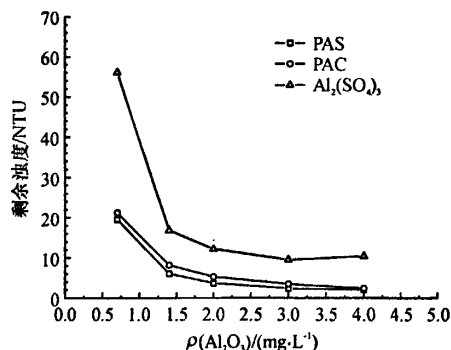


图1 药剂投加量处理高岭土水样的混凝效果比较

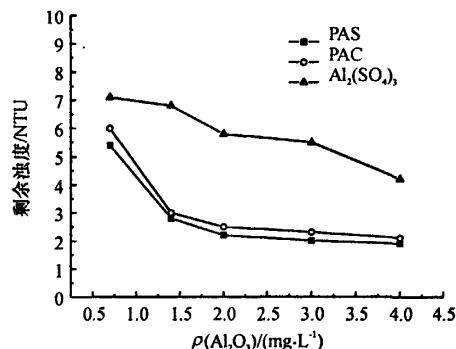


图2 药剂投加量处理湖水的混凝效果比较

由图1和图2可知,3种混凝剂都随着投加量的增加而混凝效果增强,剩余浊度下降。但是,PAS的混凝效果明显优于 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,略优于PAC。可见,将铝离子预聚合后所得到的无机高分子聚铝混凝剂,与常规铝盐相比,具有更加优良的混凝性能。这一点不仅表现在PAC混凝剂上,也同样表现在PAS上,而且PAS除具有与PAC相似的混凝除浊性能之外,还表现出了更快的水解反应速度和混凝沉降速度。

#### 2.4 温度对药剂混凝性能的影响

一般情况下,水的温度对无机混凝剂的混凝性能会有不同程度的影响。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的混凝性能受水温影响尤为明显,在低温时 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 水解慢,甚至水解不完全,形成的絮体小、沉降慢,因此混凝效果不佳<sup>[8]</sup>。与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 相比,PAS在低温条件下,却仍能表现出良好的混凝性能。即使与PAC相比,PAS的这一优良的耐低温特性,仍比较突出。图3是当3种不同混凝剂的投加量(按 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 计)均为3 mg/L时,对原水浊度为106 NTU的高岭土模拟水样在不同水温下进行混凝处理的结果。

由图3可知,温度对 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的混凝特性影响很大,温度对PAS和PAC的混凝特性也有明显影

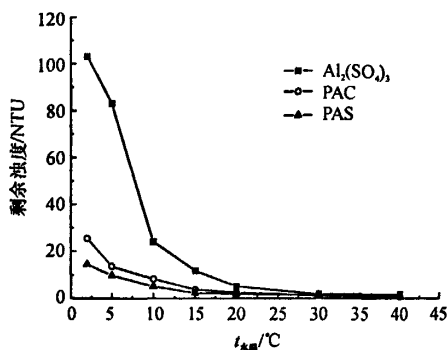


图3 水温对不同药剂混凝性能的影响

响,但是对PAS的影响最小。在温度为2~20℃时,随着水温的降低,3种混凝剂的混凝效果均逐渐下降,但是 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 混凝除浊的下降程度远大于PAS和PAC。在温度达到20~40℃,3种混凝剂除浊效果之间的差别缩小,但 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 仍为最差。可见,在低温时,PAC和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 混凝性能均不如PAS。这是由于前两者形成的絮体较小,颗粒沉降性能较差,影响了混凝效果。PAS在低温时的优良混凝沉降和除浊性能,与其在触水后所表现出的强烈水解能力有关。当PAS被投加到pH=6~9的水中后,由于pH突然升高,PAS中预聚合的铝离子按照2.1节中式(1)快速向右进行。PAS的这种快速水解反应,即使在低温下也仍能发生。因此,PAS有宽广的温度使用范围,不仅比 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 突出的优势,而且也比PAC优越。PAS的这一特性,为其处理冬季低温原水,提供了用武之地。

#### 2.5 pH值对混凝性能的影响

根据PAS触水后能够快速水解的特性,可以推知在混凝时,与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和PAC相比,PAS的pH适用范围应向低pH方向拓展。为考察其pH适用范围,本实验仍以高岭土配制模拟水样(浊度为112 NTU),3种混凝剂的投加量(按 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 计)均为3.0 mg/L,水的pH对不同混凝剂的除浊效果影响见图4。

由图4可知,当pH值在4~10递增时,PAS在6~10内,均具有相对较好的混凝除浊效果;PAC则在7~10具有优良的混凝性能;而 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 只有在7~9才能较好地发挥作用。可见,PAS在pH=6左右的弱酸性环境下,仍有较好的混凝除浊性能,而PAC则相对较差, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 更差。与PAC和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 相比,PAS的pH适用范围向弱酸性方向

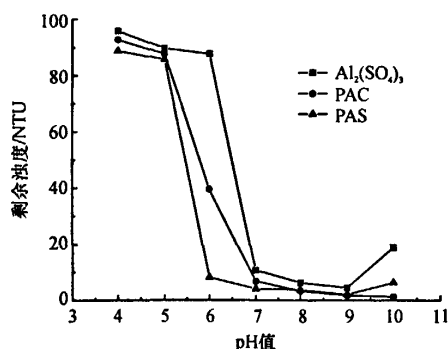


图4 pH值对不同药剂混凝效果的影响

进行了适当拓宽. 这为 PAS 在水和废水的混凝净化处理中的推广应用, 提供了更广阔的市场空间.

### 3 结论

(1) 采用  $Al_2(SO_4)_3$  和活性  $Al(OH)_3$  为主要原材料制备的  $Al_2O_3 = 8\% \sim 12\%$ 、盐基度为  $40\% \sim 67\%$  的液体 PAS 产品, 具有良好的储存稳定性, 但液体 PAS 的稀释稳定性较差, 其稳定性随着稀释倍数的增大和盐基度的升高而不断降低. PAS 所具有的触水后快速的水解特性, 既是其稀释稳定性较差的原因, 同时也是其具有较宽的 pH 和温度适用范围、形成矾花快且大、沉降快和混凝效果优良的原因.

(2) 与 PAC 和  $Al_2(SO_4)_3$  等混凝剂相比, 在混凝过程中, PAS 具有更快的水解速度, 形成矾花的速度快、絮体大、沉降快, 表现出了优良的混凝效果. PAS 的混凝性能与其盐基度有关, 当 PAS 盐基度

为 50% 时, 混凝性能最优.

(3) 与 PAC 和  $Al_2(SO_4)_3$  等混凝剂相比, PAS 在低温条件下, 仍能表现出优良的混凝除浊和沉淀性能; 在弱酸性条件下 ( $pH = 6$  左右), 虽然 PAC 和  $Al_2(SO_4)_3$  的混凝性能较差, 但是 PAS 仍具有相对较好的混凝性能. PAS 所具有的更宽的 pH 适用范围, 使其在水处理中的应用得到拓宽.

### [参考文献]

- [1] 王士才, 李宝霞. 聚合硫酸铝 PAS 絮凝剂的研究及其在水处理上的应用[J]. 工业水处理, 1997, 17(2): 41-45.
- [2] 董申伟, 李善得, 李明玉, 等. 利用铝土矿和铝酸钙制备聚合氯化铝的研究[J]. 无机盐工业, 2005, 37(12): 31-33.
- [3] 李明玉, 唐启红, 张顺利. 无机高分子混凝剂聚合铁研究开发进展[J]. 工业水处理, 2000, 20(6): 1-3.
- [4] 崔益顺. 聚合硫酸铝 PAS 制备工艺及絮凝性能研究[J]. 四川轻化工学院学报, 2003, 16(1): 41-45.
- [5] 秦建昌, 冯雪冬, 栾兆坤, 等. 聚合硫酸铝 PAS 的制备及形态特征[J]. 环境化学, 2004, 23(5): 516-520.
- [6] 张开仕, 曾凤春. 聚合硫酸铝 PAS 生产工艺的研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2005, 42(3): 562-566.
- [7] 李润生, 李 凯. 聚合氯化铝水解聚合形态与混凝效果研究[J]. 中国给水排水, 2002, 18(10): 45-48.
- [8] 顾毓刚, 贾能铄, 陆 柱. 新型絮凝剂 PAS 的制备及性能研究[J]. 净水技术, 1995, (4): 2-4, 14.

[责任编辑: 刘蔚媛]