

聚合硅酸硫酸铝的制备、结构及性能研究¹⁾

常 青 王武权 栾兆坤 汤鸿霄

(兰州铁道学院环境工程系,兰州,730070) (中国科学院生态环境研究中心,北京,100085)

摘 要

制备了聚合硅酸硫酸铝絮凝剂.其最佳制备条件为 pH 值 5.5—6.0, SiO₂ 浓度 2.0—3.0%, Al/Si 摩尔比 1.0 或 0.5. X 射线衍射分析说明 Al₂(SO₄)₃ 已参加了聚合物的生成. 应用实验表明 Al/Si 摩尔比是影响其絮凝性能的最主要因素. 该产品对于低浊高色度水的处理具有优异的絮凝性能.

关键词: 聚合硅酸硫酸铝, 含有铝离子的聚硅酸, 絮凝剂, 水处理.

1981 年加拿大汉迪化学品公司首先报道了聚合硅酸硫酸铝 (PASS) 的研究成功, 并于 1991 年投产, 年生产能力 600 万磅. 此后日本和英国也分别建立了年产两万吨的工厂. 国内对 PASS 的研究始自 90 年代^[1,2], 迄今尚无厂家生产. 我们对其制备、结构及其性能进行了研究, 为其应用和工业生产奠定基础.

1 实验部分

1.1 PASS 的制备和分析

取一定量的水玻璃并用蒸馏水稀释到 SiO₂ 含量为 6% 左右, 然后用 20% 的硫酸酸化调节 pH 值到一定值, 控制反应时间进行聚合, 当聚合完成后加入一定量的硫酸铝, 搅拌使其溶解, 再次以硫酸酸化调节 pH 值到 2.0 左右.

将 PASS 液体样品干燥固化, 研磨成粉末, 用 D/MAX-C 型 X 射线衍射仪进行分析.

1.2 絮凝实验

配制 100mg·l⁻¹ 的高岭土人工浊液, 作容器搅拌实验. 混合转速 120r·min⁻¹, 时间 30s, 反应转速 30r·min⁻¹, 时间 10min, 静置 10min, 取上清液用 LaMOTTE2008 型浊度仪测定剩余浊度.

以高岭土和腐殖酸配制水样, 浊度 50ntu, 腐殖酸含量 10mg·l⁻¹, pH 值 7.5, 实验同上. 以 UV-120-20 型紫外分光光度计测定吸光度 (254nm) 得色度. 浊度测定同上.

2 结果与讨论

2.1 制备的可操作性研究

1) 环境水化学国家重点实验室开放基金资助.

从制备方法可以看出, PASS 的制备分为两个步骤, 第一步为制备聚合硅酸, 第二步是在聚合进行到适宜程度(呈现淡蓝色)时加入硫酸铝。由于聚合硅酸极不稳定, 易凝结胶化, 如不能把握好加入硫酸铝的时机, 会导致制备失败, 为此研究了在一定温度下 pH 值和 SiO_2 含量对硅酸聚合过程的影响。实验结果如表 1 和表 2 所示。

表 1 pH 值对硅酸聚合过程的影响 (20℃, SiO_2 浓度 2.5%)

Table 1 The effect of pH value on polymerization process of silicic acid

pH 值	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	8.7	9.5	10.0
呈淡蓝色时间	7.5	1.5	20	7.0	4.8	2.8	1.5	1.0	8.0	20	120
	(h)	(h)	(min)	(min)	(min)	(min)	(min)	(min)	(min)	(min)	(h)
凝结时间	28	3.5	55	20	10	4.8	3.0	2.5	20	15	200
	(h)	(h)	(min)	(min)	(min)	(min)	(min)	(min)	(min)	(h)	(h)
时间差	20.5	2.0	35	13	5.2	2.0	1.5	1.5	12	14.5	80
	(h)	(h)	(min)	(min)	(min)	(min)	(min)	(min)	(min)	(h)	(h)

表 2 浓度对硅酸聚合过程的影响 (pH 值 5.5—6.0)

Table 2 The effect of concentration on polymerization process of silicic acid

SiO_2 浓度/%	1.50	1.80	2.00	2.30	2.60	3.00	3.50	4.00
呈淡蓝色时间	45min	28min	22min	9.0min	4.5min	2.0min	1.0min	30s
凝结时间	1.2h	40min	32min	19min	9.0min	3.5min	2.6min	40s
时间差	27min	12min	10min	10min	4.5min	1.5min	1.6min	10s

表中呈淡蓝色时间指从加入酸开始到溶液呈淡蓝色所经过的时间, 凝结时间指从加入酸开始到出现凝胶化所经历的时间, 时间差即聚合硅酸稳定存在的时间。若呈淡蓝色时间太长则使制备时间拖长, 若呈淡蓝色时间和时间差太短则没有足够的时间加入硫酸铝, 无法及时调节控制反应的进行。分析比较表中的数据我们选择 pH 值在 5.5—6.0, SiO_2 浓度在 2.00—3.00% 范围内, 因而使制备具有实际可操作性。

2.2 Al/Si 摩尔比的确定

2.2.1 Al/Si 摩尔比对聚硅酸稳定性的影响

PASS 中 Al 的含量影响其稳定性, 即 Al 的多少关系到 PASS 保存时间的长短。实验配制了 SiO_2 含量为 2.5%, 而 Al 含量不同的 PASS 系列样品。在 20℃ 下静置观测其胶凝时间, 结果如表 3 所示。当 Al/Si 摩尔比为 0.25 时, PASS 保存时间最长, 可长达 75d。

表 3 Al 的含量对 PASS 稳定性的影响 (20℃, SiO_2 浓度 2.5%)

Table 3 The effect of Al content on stability of PASS

Al/Si 摩尔比	0	0.25	0.50	1.0	2.0	3.0	4.0
胶凝时间/d	20	75	60	46	33	28	25

2.2.2 Al/Si 摩尔比对 PASS 絮凝效能的影响

絮凝实验采用正交实验设计,选择 Al/Si 摩尔比、水样 pH 值、PASS 投加量为三因素,并根据实际经验选择了各自的三个水平,作三因素三水平正交实验,如表 4 所示。

表 4 正交实验表 $L_9(3^3)$

Table 2 Orthogonal test $L_9(3^3)$

组号	Al ³⁺ /SiO ₂		PASS		浊度		组号	Al ³⁺ /SiO ₂		PASS		浊度	
	摩尔比 (A)	加入量 ¹⁾ (B)	pH 值 (C)	空白	浊度 (ntu)	去除率 (%)		摩尔比 (A)	加入量 ¹⁾ (B)	pH 值 (C)	空白	浊度 (ntu)	去除率 (%)
1	0.5(1)	15(1)	4.20(1)	(1)	22.0	78	6	2.0(3)	15(1)	7.09(2)	(2)	17.0	83
2	1.0(2)	30(2)	4.18(1)	(2)	9.2	90.8	7	0.5(1)	60(3)	9.52(3)	(2)	18.0	82
3	2.0(3)	60(3)	4.21(1)	(3)	14.0	86	8	1.0(2)	15(1)	9.50(3)	(3)	10.7	89.3
4	0.5(1)	30(2)	7.02(2)	(3)	19.0	81	9	2.0(3)	30(2)	9.51(3)	(1)	12.5	87.5
5	1.0(2)	60(3)	7.00(2)	(1)	4.8	95.2							

1)以 SiO₂ 计,mg·l⁻¹

对实验结果进行直观分析,从图 1 可以看出,Al/Si 摩尔比 (A) 是影响 PASS 絮凝效果的最主要因素,比值为 1.0 时絮凝效果最佳。PASS 投加量 (B) 有一定影响,而水样 pH 值 (C) 影响最小。这些规律均符合 PASS 的卷扫及吸附的絮凝作用机理。

由于 Al/Si 摩尔比是影响絮凝效果的关键因素,故又作了 Al/Si 摩尔比单因子影响絮凝效果的实验。如图 2 所示,当 Al/Si 摩尔比为 1.0 时,达到了最佳絮凝效果。

综上所述,如考虑 PASS 的稳定性,Al/Si 摩尔比应选择 0.25,但在主要考虑絮凝效果时,应选择为 1.0 或 0.5。

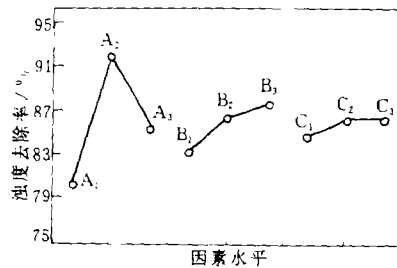


图 1 直观分析结果

Fig.1 Result of direct analysis

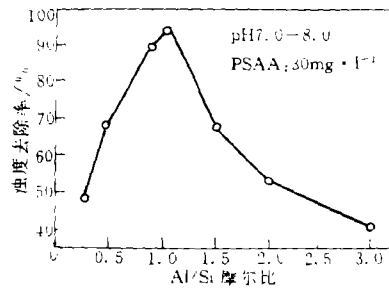


图 2 Al/Si 摩尔比的影响

Fig.2 Effect of Al/Si molar ration

2.3 X 射线衍射分析

由 X 射线衍射物相分析原理知,晶态物质会在衍射图谱上确定的 2θ 角位置产生一套特征衍射峰,据此可以进行定性分析。而非晶物质不产生敏锐的衍射峰,只是在 $2\theta = 20$ 度左右产生一个漫散的峰包。图 3 为 X 射线分析结果,可以看出在 2θ 角从 15 度到 35 度之间存在一个非晶包,不存在硫酸铝、硫酸钠等物质的衍射峰。证明 Al³⁺, SO₄²⁻ 等已参加了反应,与聚硅酸共同形成了无定形聚合物。倘若它们未参与反应,在样品 pH = 2.0 的酸性条件下,则必定会在样品干燥过程中结晶析出而在图谱上出现相应

的衍射峰, 这与图谱反映的事实显然不符. 众所周知, 硅酸的聚合是由相邻硅酸分子上的羟基缩水而引起的, 这种缩聚反应可形成链状分子、环状分子, 甚至发展为三维体型分子而出现凝胶化. 可以推测正是由于 Al^{3+} 与链状、环状大分子端基氢氧根之间的络合作用, 而阻断了凝胶化的过程, 使聚硅酸的稳定时间从最初的 20min 延长至 75d.

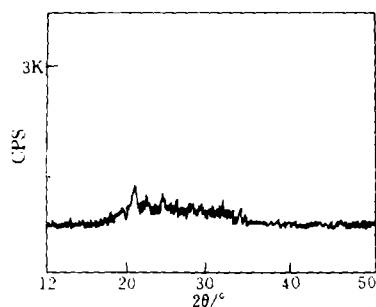


图 3 X 射线衍射图谱 (Al/Si 摩尔比 1.0)

Fig.3 Spectrum of X-ray diffraction (Al/Si = 1.0)

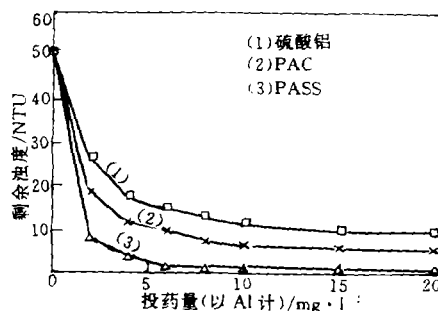


图 4 絮凝除浊效果

Fig.4 Efficiency of removing turbidity

2.4 PASS 应用研究——低浊高色度水样的絮凝实验结果

对低浊高色度水的处理比较了 $Al_2(SO_4)_3$, PAC 和 PASS 的絮凝效果. 如图 4 所示, PASS 明显比 $Al_2(SO_4)_3$ 和 PAC 的除浊性能好, 在投加量 $5mg \cdot l^{-1}$ (以 Al 计) 时已有很好的除浊效果, 在色度去除上采用了膜过滤的方法, 即先测定沉淀后上清液的色度, 接着用 $0.45\mu m$ 孔径的滤膜过滤上清液, 再测定其色度, 结果如图 5 和图 6 所示. 很明显, 在不采取膜过滤时, PASS 对腐殖酸的去除要比 PAC 有效得多, 但经膜过滤后二者对腐殖酸的去除基本相同, 从这一点出发我们不难发现, 虽然 PASS, PAC 均和腐殖酸发生了反应, 但 PAC 和腐殖酸形成的絮体颗粒细小且太过松散, 而 PASS 和腐殖酸所形成的絮体密实且粗大, 故不必使用过滤. 这说明 PASS 的架桥及卷扫絮凝能力优于 PAC.

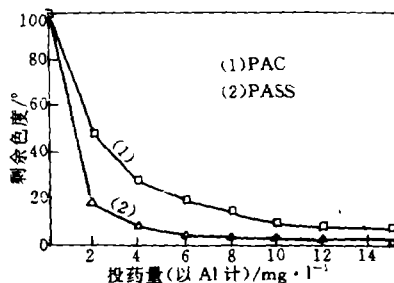


图 5 除色效能

Fig.5 Efficiency of removing color

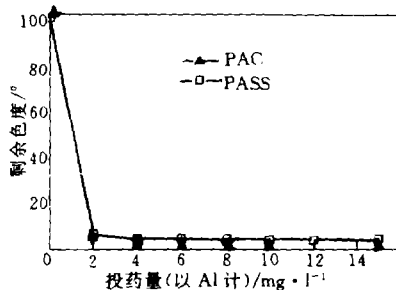


图 6 除色效能 (膜过滤)

Fig.6 Efficiency of removing color(membrane filtration)

图 7 是在不同温度下对低浊高色度水的处理效果. 由该组实验可知 PASS 在低温条件下也能发挥很好的絮凝性能, 相对于 PAC 而言 PASS 更能适应水温的变化. 原因是二者在絮凝时的水解程度不同而水解过程是一个受温度影响的过程^[3].

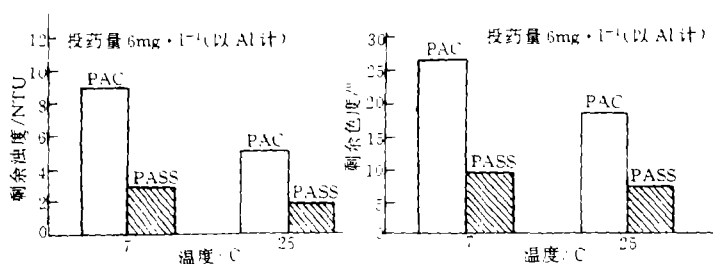


图 7 温度的影响

Fig.7 Effect of temperatur

2.5 结论

(1) 制备 PASS 的最佳 pH 值为 5.5—6.0。SiO₂ 浓度为 2.0%—3.0%，就稳定性而言 Al/Si 摩尔比 0.25，就絮凝效果而言 Al/Si 摩尔比应为 1.0 或 0.5。

(2) X 射线衍射分析证明 Al³⁺ 和 SO₄²⁻ 均已参加了聚合反应，与聚硅酸共同生成了无定型高聚物。

(3) PASS 对低浊高色度水具有优异的絮凝除浊除色效果，且适用低温水处理。

参 考 文 献

- [1] 高宝玉等, 含铝离子的聚硅酸絮凝剂的研究. 环境科学, 1990, 11 (5): 37
 - [2] 高宝玉等, 含铝离子的聚硅酸絮凝剂的性能及应用研究. 工业水处理, 1993, 13 (1): 17
 - [3] 哈尔滨建工学院混凝理论研究所, 活化硅酸的性能及其在低温低浊水处理的应用. 给水排水, 1982, (3): 2
- 1998 年 7 月 1 日收到。

STUDY ON THE PREPERATION, STRUCTURE AND PROPERTIES OF PASS

Chang Qing Wang Wuquan

(Lanzhou Railway Institute, Lanzhou, 730070)

Luan Zhaokun Tang Hongxiao

(State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Beijing, 100085)

ABSTRACT

PASS flocculant was prepared. The optimum conditions of preparation are pH = 5.5—6.0, the concentration of SiO₂ = 2.0—3.0%, Al/Si (molar ratio) = 0.5 or 1.0. X-ray diffraction proved that Al₂(SO₄)₃ had reacted with polysilic acid and produced the non-crystalline polymer. The experiment for application shows that the Al/Si is the most important factor that affects the flocculation efficiency of PASS. And PASS is very efficient for the water treatment that has low turbidity and high color degree.

Keywords: PASS, polysilic acid containing aluminum, flocculant, water treatment.