

聚硅酸铝盐混凝剂的研究进展*

高宝玉** 王占生

(清华大学环境工程系, 北京 100084)

汤鸿霄

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘 要

本文概略评述了国内外聚硅酸铝盐混凝剂的研究进展, 并对以后的研究工作提出了建议。

关键词: 聚硅酸铝盐混凝剂 水处理进展

一、前 言

聚硅酸铝盐是一类新型无机高分子混凝剂, 是在活化硅酸(即聚硅酸)及铝盐混凝剂的基础上发展起来的聚硅酸与铝盐的复合产物, 它同时具有电中和作用及吸附架桥作用。该类混凝剂的开发研制在国外始于 80 年代末期, 国内则始于 90 年代初期, 由于该类混凝剂具有混凝效果好, 价格便宜, 处理后水中的残铝量低等优点^[1-3], 引起了水处理界的极大关注, 成了国内外无机混凝剂研究的一个热点。我国已将该类混凝剂的研究列为国家“九五”科技攻关项目中的一项研究内容。本文就近年来国内外聚硅酸铝盐混凝剂的研究进展作一概略评述, 并对以后的研究工作提出了建议。

二、国内外研究状况

国内外研究聚硅酸铝盐混凝剂的方法主要分为三种: (1) 以矿石、废矿渣、粉煤灰等作原料进行研制; (2) 将铝盐引入到聚硅酸溶液中进行研制; (3) 用硅酸钠、铝酸钠和硫酸铝等作原料在高剪切工艺条件下进行研制。对上述各种研制方法制备的聚硅酸铝盐混凝剂进行了性能及应用研究。下面就这三种方法开展的研制情况分别进行介绍。

1. 以矿石、废矿渣、粉煤灰等作原料进行研制

该方法是基于各种矿石、废矿渣、粉煤灰中含有 SiO_2 、 Al_2O_3 等成分, 采取一定的工艺(酸化或碱熔)将 Si 、 Al 等以硅酸盐、铝盐的形式提取出来, 然后再在一定的条件下使其反应聚合而成。用该方法制备的产品中除含有硅、铝等成分外, 还含有铁、钙、镁等其它成分。

* 国家“九五”科技攻关课题

** 工作单位为山东大学环境工程系, 济南 250100

所得产品的有效浓度一般低于 10%, 产品的混凝效果优于硫酸铝, 产品的贮存期一般为 1 个月左右, 时间太长则由于出现胶凝而失去混凝功能。目前, 这种制备方法国内外几乎均是以专利形式报道^[4-13]。

2 将铝盐引入到聚硅酸溶液中进行研制

该研制方法的思路是基于带有负电荷的聚硅酸具有较高的分子量, 对水体中的胶粒具有很强的吸附架桥能力, 而铝盐(研究中使用的铝盐主要是硫酸铝)在水溶液中水解可形成系列带有正电荷的水解羟基铝离子, 具有较强的电中和能力。若把二者复合成一种产品, 可使其成为同时具有电中和作用及吸附架桥能力的阳离子无机高分子混凝剂, 从而可取得良好的净水效果。日本、前苏联和我国对该制备方法都有研究^[1, 3, 14, 15], 但以日本的研究为主。适于作混凝剂的聚硅酸溶液应满足两个前提: (1) 较高浓度下长期稳定不胶凝; (2) 加入铝盐后性质不变。在强酸和强碱条件下, 硅酸溶液可保持稳定。由于铝盐溶液是酸性的, 当它加入到溶液呈碱性的硅酸溶液时会因溶液的 pH 值下降而使硅酸很快发生胶凝, 因此通常把强酸性条件作为制备聚硅酸铝盐混凝剂的合适的 pH 值范围, 但也有在碱性条件下制备这类混凝剂的报道^[16]。应当指出的是, 在酸性条件下制备的聚硅酸铝盐混凝剂的结构与物化性能与在碱性条件下制备的聚硅酸铝盐混凝剂的结构与物化性能是不相同的, 这是由于在不同的 pH 值条件下聚硅酸的聚合机制不同^[17], 铝盐存在的形态不同, 二者相互间的作用情况不同所致。借助于超滤方法、电泳技术、核磁共振技术、透射电镜观察以及化学分析方法等对在强酸性条件下制备的聚硅酸铝盐混凝剂的物化性质, 铝硅之间的相互作用情况, 产品结构形态等进行了研究^[1, 18, 19]。超滤研究结果表明, 聚硅酸铝盐混凝剂的分子量高达 $10^5 \sim 10^6$ 道尔顿, 比广泛使用的聚合氯化铝(PAC)的分子量高出 2 个数量级^[20], 这意味着聚硅酸铝盐混凝剂较 PAC 具有更强的吸附架桥能力, 因而在水处理领域可部分代替有机高分子絮凝剂以避免毒性问题; 电泳研究结果表明, 聚硅酸铝盐混凝剂在较低 pH 范围内具有普通铝盐混凝剂的性质, 在这种情况下, 铝盐水解产物的电中和脱稳作用是第一步, 且这步非常重要, 而聚硅酸大分子的吸附架桥作用是促进形成可沉降的矾花的第二步; 在较高的 pH 范围内, 聚硅酸铝盐混凝剂与普通铝盐混凝剂相比, 表现出很不相同的凝聚/絮凝性质: 脱稳过程与粒子间的架桥作用同时发生, 形成可沉降的矾花, 这具体表现在当聚硅酸铝盐混凝剂加入水中并与胶粒作用后, 在絮体颗粒的 EM 为负值时仍可得到清澈的上清液。对于具有不同 SiO_2/Al 摩尔比的聚硅酸铝盐混凝剂, 其水解产物的 EM 随溶液的 pH 值的变化情况有所不同, SiO_2/Al 摩尔比越低, 其水解产物的 EM 随 pH 的变化情况越类似于普通铝盐混凝剂, 但随着 SiO_2/Al 摩尔比的增加, 其水解产物的等电点向低 pH 值方向移动, 这说明不同 SiO_2/Al 摩尔比的聚硅酸铝盐混凝剂用于处理水时具有不同的最佳 pH 范围, 同而, 在实际应用中, 可根据不同的使用要求制备具有不同 SiO_2/Al 摩尔比的聚硅酸铝盐混凝剂, 以达到良好的净水效果。一般而言, SiO_2/Al 摩尔比较低的聚硅酸铝盐混凝剂在较高的 pH 范围内具有与普通铝盐混凝剂相似的性质, 而 SiO_2/Al 摩尔比较高的聚硅酸铝盐混凝剂更适于架桥作用或卷扫絮凝。²⁹ Si- NMR 研究、化学分析研究及透射电镜研究表明, 聚硅酸对铝离子具有一定的螯合(络合)作用和吸附作用, 但二者之间不存在定量的作用关系, 而是聚硅酸对铝离子的作用量随着铝离子含量的增加而增加, 铝离子影响聚硅酸的胶凝时间, 适量的铝离子存在可延

长聚硅酸的胶凝时间, 研究还发现^[21]聚硅酸铝盐中酸根离子对产品的稳定性也有一定的影响。

另外, 通过应用性能研究表明^[1, 3, 22, 23], 聚硅酸铝盐混凝剂较普通铝盐混凝剂具有更好的除浊效果和脱色率, 并且处理低温低浊水的效果尤为明显, 这说明了聚硅酸与铝盐复合后絮凝效果得到了强化。

目前, 还未见国内外有采用将铝盐引入到聚硅酸中这一工艺工业生产聚硅酸铝盐混凝剂的报道, 主要原因还是在于产品的稳定性较差, 对聚硅酸与铝盐的复合工艺与产品的稳定性之间的关系研究得不够, 对聚硅酸与铝盐间的相互作用、铝盐对聚硅酸稳定性的影响、聚硅酸存在对铝盐水解形态分布的影响以及混凝机理研究的还不深入。只有经过细致的深入研究, 对上述问题搞清楚后才能有效的改进产品质量和提高产品的稳定性, 使聚硅酸铝盐混凝剂早日实现工业化生产和广泛应用到水处理中去。

3 用硅酸钠、铝酸钠和硫酸铝等作原料在高剪切工艺条件下研制

从所周知, 硫酸铝是使用最广泛的水处理剂, 但硫酸铝的碱化度通常在 20% 左右, 多核铝离子含量少, 具有处理低温水效果差, 需要高碱度, 以及使处理后的水中存在高的残留铝量等缺点。为了增加多核铝离子的含量以提高硫酸铝的混凝效果, 人们研制开发出了聚合硫酸铝(PA S)混凝剂, 但 PA S 的碱化度超过 40% 时产品就不稳定, 易出现大量的氢氧化铝沉淀, 贮存稳定性差, 影响混凝效果。由于硫酸铝的来源比氯化铝广泛, 有可靠的工业生产, 其价格便宜, 所以人们致力于以硫酸铝为原料研制高效稳定的混凝剂工作。通过研究发现, 在高剪切反应条件下可把硫酸铝、硅酸钠和铝酸钠等结合起来, 制备出水溶性的、稳定的、且具有一定碱化度的聚合硅酸铝混凝剂(Polyaluminum Silicate Sulphate, 简称 PA SS)^[2, 24]。1989 年, 加拿大 Handy 化学品公司首先发表了 PA SS 研究成功的报道^[25]。尽管在水处理领域中铝盐和活化硅酸分别投加进行复合使用有较长的历史, 但能把铝盐和硅酸盐结合起来形成一种全新的、稳定的水溶性无机高分子混凝剂却是一件新鲜事。PA SS 的问世在聚合铝混凝剂的发展史上是一件大事件。Handy 公司于 1991 年在加拿大魁北克省的 La Prairie 建厂生产 PA SS, 年生产能力为 6000 万磅, 由于市场情况良好, 于 1991 年 7 月又将生产能力扩大一倍。目前 PA SS 除在加拿大生产外, 还在日本和美国分别建设了年产 2 万吨的工厂, 所生产的产品已广泛的用于饮用水处理中。

PA SS 的平均化学组成为 $A \text{Al}(\text{OH})_B(\text{SO}_4)_C(\text{SiO}_x)_D(\text{H}_2\text{O})_E$, 式中, $A = 1.0, B = 0.75 \sim 2.0, C = 0.30 \sim 1.12, D = 0.005 \sim 0.1, 0 \leq x \leq 4.0$ (要满足 $B + 2C + 2D(x - 2) = 3$ 关系式), $E > 8$ (对液体产品) 或 $E < 8$ (对固体产品), 产品的碱化度为 25%~66%, Al_2O_3 含量对液体产品为 7%~14%, 对固体产品为 24%~31%。PA SS 的生产采用了高剪切专利技术, 在高剪切条件下将硅酸钠、铝酸钠、硫酸铝等混合, 并在一定温度下进行反应而制得, 产品具有良好的贮存稳定性。应用超滤法对 PA SS 的分子量进行了测定, 结果表明, 在 PA SS 中, 分子量小于 1000 的组分占 30%~50%, 大于 100,000 的组分占 15%~40%, 分子量位于中间的组分的比例变化较大, 这取决于反应条件、熟化时间、产物浓度等。由于 PA SS 含有较多的具有良好混凝效果的反应性铝, 因此, 处理水时具有用量少、能生成高密度的絮状物、沉降迅速, 处理后残留铝低, 处理低温低浊水有特效等特点, 十分适宜饮用水的处理, 已得到全美科学财团(NSF)对饮用水处理的许可。通过对 PA SS 产品中物理述

象观察、絮体硅含量的分析, 以及 ξ 电位的测定研究推测, 在 PA SS 中硅酸盐参与了铝盐的水解聚合, 而不是相互间的简单混合, 硅酸盐的加入并不降低铝盐的电中和能力。目前, 国内外仅看到了 Handy 公司对 PA SS 进行生产及应用的报道。一般说来, 在 PA SS 的制备过程中, 向铝盐溶液中引入硅酸盐不是一件容易的事情, 必须有特殊的高剪切设备以及严格的控制手段, 原因是①在制备的 PA SS 酸性溶液中 ($pH = 3.0 \sim 3.5$), SiO_2 的溶解度很低, 所以结合到聚合铝中的硅酸盐的量是有限的; ② Al^{3+} 或多铝多羟基离子与硅酸根阴离子很容易形成硅酸铝沉淀, 所以, 为了得到稳定性高和混凝效果好的 PA SS, 一方面需解决生产技术问题, 另一方面要控制 SiO_2/Al 摩尔比。PA SS 的研究目前还停留在制备工艺及应用效果的初步评价上, 还未看到 PA SS 中铝的形态分布、铝硅之间的相互作用及混凝机理等方面的研究报道。

比较 2 及 3 两条路线的研究状况发现, 3 的工艺较复杂, 需特殊设备, 操作需求严格, PA SS 中的 SiO_2 含量少, 产品的分子量较低, 但已实现了大规模的工业化生产。2 的研究工艺简单, 产品中 SiO_2 含量较高, 产品分子的量较高, 并且产品中 SiO_2/Al 摩尔比可根据处理水质的不同, 方便的进行调节, 特别适合我国国情, 但产品的稳定性较差, 国外还未见有工业化生产的报道。

总之, 聚硅酸铝盐混凝剂的研究还处于初级阶段, 目前的研究工作偏重于实际应用, 且国内重复研究工作较多。在制备工艺、铝硅间的相互作用、形态特征、功能特性以及混凝作用机理等许多方面国内外还缺乏系统而深入的研究, 从而影响这类新型无机高分子混凝剂向更高阶段发展。

三、今后研究工作建议

针对聚硅酸铝盐混凝剂研究中存在的不足, 为了使这类产品早日广泛的应用到工业水处理中, 笔者就今后的研究工作提出如下建议。

1 研究制备聚硅酸铝盐混凝剂的新工艺, 提高产品的稳定性

聚硅酸铝盐混凝剂主要是利用铝盐水解形成的阳离子对胶体颗粒的电中和作用以及具有较高分子量的聚硅酸对脱稳胶粒的吸附架桥作用达到净水效果的。适当提高聚硅酸的含量, 有利于脱稳胶粒的相互粘连从而加速絮体的沉降速度和提高净水效果。但 SiO_2 含量高, 产品的稳定性差, 所以, 应加强新工艺的研究以提高产品的稳定性。

2 开展聚硅酸与铝盐之间的相互作用研究, 探讨混凝机理

因聚硅酸铝盐混凝剂是聚硅酸与铝的螯(络)合物, 二者的共存及相互作用势必影响铝盐的水解作用以及水解产物的电中和能力, 因而影响产品的混凝效果。所以应开展铝、硅间的相互作用, 以及这种相互作用对混凝效果的影响研究。

混凝机理的研究, 有助于新产品的开发及产品应用的优化。对聚硅酸铝盐混凝剂开展混凝机理研究时, 必须考虑 (1) 作为多聚物的聚硅酸的一般性质; (2) 金属铝盐的一般性质; (3) 两者通过硅酸的硅羟基与铝键合的相互作用。

铝硅间相互作用及混凝机理的研究, 可为高效混凝剂的开发奠定理论基础。

3 进一步开展应用研究

新型混凝剂研究与开发的最终目的是成功的应用于水处理中, 因此, 应开展新型混凝剂处理水时适用的最佳工艺条件、应用范围, 并与现有无机混凝剂的处理效果和处理成本相比较, 以便开发出效果好、成本低、应用范围广的新产品。

参 考 文 献

- [1]TascgawaT, Oniteuka T et al , Proc 39th Ann, Conf JWWA, pp107, 1988
- [2]Hasse D et al , EP patent, 4772715A1(12 Jun, 1990)
- [3]高宝玉, 岳钦艳等, 环境科学, 11(5): 37- 41(1990)
- [4]M ruakam i, Mitsuki et al , JP patent, 07, 315, 830(05 Dec, 1995)
- [5]N ishimura, Tsutomu et al , JP patent, 06, 200, 293(19 Jul, 1994)
- [6]N ishimura, Tsutamu et al , JP patent, 03, 157, 107(05 Jul, 1991)
- [7]Chirica, M ihai et al , Rom. patent 104, 955(10 dec, 1994)
- [8]Ponomarenko O leg V. et al , Russ patent, 2, 019, 520(15 Sep, 1994)
- [9]W ettling, danielle et al , Fi patent, 2, 7, 10, 628(07 Api, 1995)
- [10]Teodorescu, Romanite et al , Rom. patent, 101, 500(09 Dec, 1991)
- [11]张伯温, 吴位能, 发明专利, CN 1050708A (1991 年 4 月 17 日)
- [12]赵世昭, 发明专利, CN 1067031A (1992 年 12 月 16 日)
- [13]夏畅斌等, 中国环境科学, 16(5): 396- 400(1996)
- [14]Hasegawa, T. et al , U S patent, 4, 923, 629(08 May, 1990)
- [15]Samoilova, T. N. et al , Pishch Prom - St, Ser, 11(Nauchno- Tekh. ref Sh)1981, (10): 8- 11(Russ)
- [16]秦秦, 工业水处理, 16(3): 8- 9(1996)
- [17]戴安邦, 陈荣三等, 自然杂志 1979 年鉴, 上海: 上海科学技术出版社, 1980 年
- [18]高宝玉, 岳钦艳等, 工业水处理, 13(1): 17- 19(1993)
- [19]高宝玉, 李萃平等, 环境化学, 12(4): 268- 273(1993)
- [20]栾兆坤, 汤鸿霄, 环境科学学报, 8(2): 146(1988)
- [21]唐永星, 杨琨, 环境科学, 17(5): 87(1996)
- [22]王德英, 李长久等, 工业水处理, 16(5), 10- 11, 22(1996)
- [23]李硕文, 陈杨等, 环境科学研究, 7(3): 31- 35(1994)
- [24]Rak, Rudolf, CS patent, 240, 357(15 Aug, 1987)
- [25]化学工业日报(日), 1991 年 10 月 8 日(8)

PROGRESS OF INORGANIC COAGULANT POLYALUMINUM SILICATE

Gao Baoyu Wang Zhansheng

(Department of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Tang Hongxiao

(Research Center for Eco-Environmental Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100084)

ABSTRACT

This paper is a review on the progress in studying of inorganic coagulant polyaluminum silicate for water and wastewater treatment. Some pieces of suggestion are given for the development of polyaluminum silicate in the future.

Keywords: coagulant polyaluminum silicate; water and wastewater treatment; progress