

以 TEOS 为硅源的聚硅氯化铝的絮凝性能及残留铝研究

赵华章¹ 朱志慧² 李久义³ 裴元生³ 栾兆坤³

(1 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2 北京都林国际工程设计咨询有限公司, 北京 100037;

3 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要 用正硅酸乙酯(TEOS)与 AlCl_3 溶液合成硅铝分布均匀的新型聚硅氯化铝[PASC(A)]混凝剂, 并对其除浊性能进行试验。研究了产品 B 值、Si/Al 摩尔比和絮凝体系 pH 对除浊性能及其在水中残留铝的影响, 还与传统方法合成的 PASC(B)做了比较。结果表明, PASC(A)具有优良的除浊效果和较低的残留铝含量, 且受 pH 影响较小; 具有较低的荷正电性和较宽的最佳投药范围; PASC(A)B 值和 Si/Al 摩尔比的增大, 有助于提高除浊效果和降低残留铝含量。

关键词 聚硅氯化铝(PASC) 正硅酸乙酯(TEOS) 混凝 除浊 残留铝

聚硅氯化铝(PASC)作为一种新型的铝硅复合无机高分子絮凝剂, 具有混凝效果好, 处理低温低浊水有特效, 价格便宜, 在水中的残留铝含量低等优点^[1,2]。聚硅氯化铝的传统制备方法需首先制得活化硅酸, 这种方法容易形成铝硅的嵌段共聚物或各自的均聚物, 且产品重现性不好。正硅酸乙酯(TEOS)在水中可水解成硅酸, 这个过程较为缓和, 容易控制, 在固体材料领域得到广泛应用^[3]。采用 TEOS 代替硅酸钠与氯化铝反应, 可得到铝硅分布均匀, 重现性好的产品, 从而有助于对 PASC 的絮凝性能及絮凝机理进行较为深入细致的研究。而这方面的研究尚未见报道。本文采用 TEOS 为硅源合成新型 PASC, 对其除浊性能, 在水中的残留铝含量及其影响因素做了研究, 并与传统方法合成的 PASC 做了比较。

1 试验部分

1.1 仪器与材料

BT01-100 型恒流泵, JJ-1 型精密定时电动搅拌器, ORION710A 型 pH 计, 2100N 型浊度仪, Zetasizer2000 电位分析仪, DR/4000U 型紫外-可见分光光度计。正硅酸乙酯(TEOS), $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 以上试剂均为 AR 级。高岭土(CP 级)。

1.2 试验方法

1.2.1 合成方法

A 法: 向 250 mL 的三口烧瓶中按比例加入定量的浓度为 0.25 mol/L 的 AlCl_3 溶液、TEOS 和蒸馏水(加水的目的是控制所有产品的最终总铝浓度相同), 然后于室温快速搅拌下采用恒流泵缓慢滴加 0.25 mol/L NaOH 溶液至所需量, 滴完即反应完毕, 所得溶液静置熟化 24 h 后待用。产品以 PASC(A)表示。

B 法: 即传统的聚硅氯化铝合成方法。首先制得活化硅酸^[4], 然后将活化硅酸代替 TEOS 按 A 法进行。产品以 PASC(B)表示。

1.2.2 高岭土悬浊液的配制方法^[1]

试验时用 1:1 的自来水和蒸馏水配制成高岭土含量为 100 mg/L 的模拟悬浊水样, 该水样的浊度为 80 NTU, pH 7.1。

1.2.3 混凝试验方法

于快速搅拌下(200 r/min)向 500 mL 水样中加入一定量的絮凝剂, 继续快搅 1 min 后取样测 ζ 电位, 快搅 2 min 后转入慢速搅拌(40 r/min)15 min, 静置沉降 10 min 后, 于液面下约 2 cm 处取上清液测定浊度。

1.2.4 残留铝含量测定方法

参照文献[5]。

2 结果与讨论

2.1 产品 Si/Al 摩尔比和 B 值对混凝除浊效果的影响

由图 1 可看出, PASC(A)和 PASC(B)的荷正电

国家自然科学基金重点项目(50238020)。

性较弱,但它们的除浊效果不但没有下降,反而有了更大提高。这是因为硅的引入提高了 PASC(A)和 PASC(B)的分子量,并使其分子构架进一步增强,从而增大了絮凝剂的吸附架桥和网捕卷扫能力。合成方法中 A 法的反应机理是 TEOS 水解和聚合同时进行^[6],这就使 PASC(A)较 PASC(B)具有更均匀的硅铝分布和更大分子量的聚合物,因而具有最好的除浊效果。

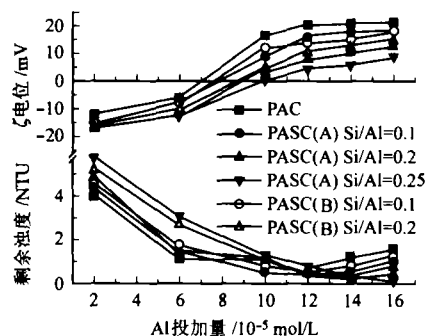


图1 Si/Al摩尔比对PASC(A)和PASC(B)除浊效果及其絮凝体 ζ 电位的影响($B=2.5$)

PASC(A)和 PASC(B)的荷正电性和除浊效果还受 B 值影响(图2)。这是因为 B 值控制了铝单体和铝聚合体的分布,而硅酸易与铝聚合物反应而不易与铝单体反应^[7]。提高 B 值会使 PASC 中存在较多的高分子量铝硅共聚物,这一方面使 PASC 在投入水中后其形态相对稳定,不会进一步水解且所带正电荷较少,其结果是:体系不易返浑,剩余浊度变化曲线相对平缓,最佳投药范围较宽,但最佳投药量较大;另一方面较高的分子量和较强的分子骨架使絮凝剂的吸附架桥和网捕卷扫作用进一步增强,从而提高了除浊效果。

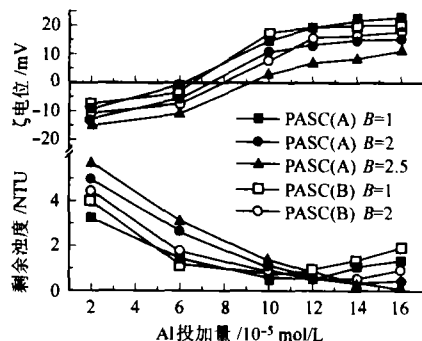


图2 B 值对PASC(A)和PASC(B)除浊效果及其絮凝体 ζ 电位的影响($\text{Si/Al}=0.25$)

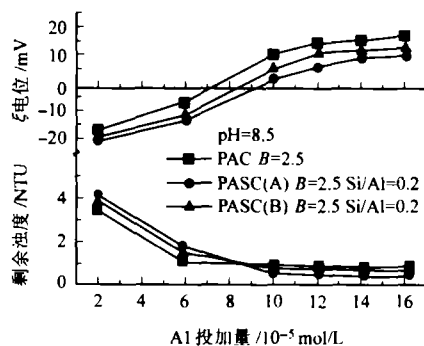
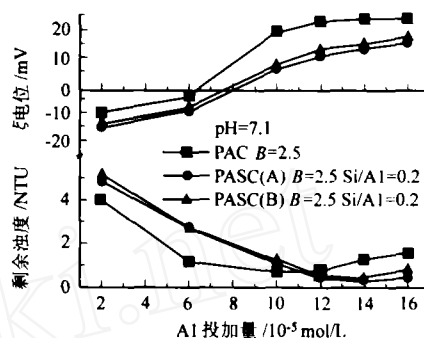
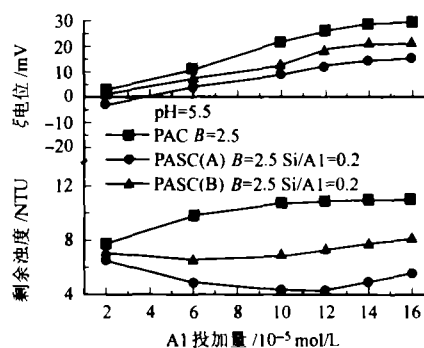


图3 pH对PAC,PASC(A)和PASC(B)除浊效果及其絮凝体 ζ 电位的影响

2.2 pH对混凝除浊效果的影响

由图3可看出,三种絮凝剂的混凝效果及 ζ 电位变化曲线随混凝体系pH的变化程度不同,其中PAC和PASC(B)变化较为明显,而PASC(A)相对稳定。在低pH条件下,PASC(A)和PASC(B)使颗粒 ζ 电位上升加快,在高投药区略微出现返浑,但不如PAC明显。由于PASC(A)和PASC(B)分子量较大,良好的吸附架桥能力保证了它们在低pH时也具有较好的除浊效果。在高pH条件下,三种絮凝剂中的一些形态进一步水解成具有较低正电荷和较高分子量的形态,甚至是比表面较大的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 凝胶态。这一方面使 ζ 电位曲线均变得较平缓,另

一方面使体系剩余浊度进一步降低,三种絮凝剂均未出现使体系返浑现象。PASC(A)在较宽 pH 范围内均显示出了优良的除浊效果。

2.3 PASC(A)在水中的残留铝含量

表 1 列出了不同处理条件下水中的残留铝含量结果(并未扣除高岭土悬浊液本身的铝量)。可以发现,高投加量下的残留铝含量明显高于低投加量下的残留铝含量,PAC 最为明显,其次是 PASC(B),而 PASC(A)相对来说变化较小。无论在低投加量下还是在高投加量下,残留铝含量都随着絮凝剂 B 值的升高而降低,随着 Si/Al 摩尔比的增大而降低。在相同 B 值和 Si/Al 摩尔比的情况下,PASC(A)的残留铝含量低于 PASC(B)的残留铝含量。在一定的铝投量下,较好的混凝效果往往对应着较低的残留铝含量(未考虑 pH 的影响)。而硅的引入恰恰使铝组分充分发挥了混凝作用:一方面由于增强的吸附架桥和网捕卷扫作用使絮凝剂与高岭土颗粒共同下沉;另一方面在专属吸附等作用下铝硅共聚态由于其较低的溶解度很容易和杂质一起从水中析出并下沉;还有一方面的原因是铝硅的相互作用减少了水解生成的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 悬浮物^[8]。结果使水中残留铝含量下降,且 Si/Al 摩尔比越大,此现象越显著。

表 1 不同处理条件下水中的残留铝含量

絮凝剂		残留铝含量/ 10^{-6} mol/L			
		pH=7.1	pH=7.1*	pH=5.5	pH=8.5
B=2.5	PAC	2.23	8.06	3.09	2.95
	PASC(A) Si/Al=0.1	1.59	2.17	1.91	1.84
	PASC(A) Si/Al=0.2	0.97	1.46	1.12	1.01
	PASC(B) Si/Al=0.1	2.01	7.41	2.95	2.90
	PASC(B) Si/Al=0.2	1.46	2.36	1.86	1.75
Si/Al=0.25	PASC(A) B=1	1.07	2.26	1.69	1.53
	PASC(A) B=2	0.78	1.35	0.94	0.96
	PASC(A) B=2.5	0.55	0.92	0.73	0.70
	PASC(B) B=1	1.64	4.57	2.89	2.79
	PASC(B) B=2	1.10	3.08	2.06	1.92

注: * 铝投加量为 16×10^{-5} mol/L,其它均为 10×10^{-5} mol/L。

在固定的 pH 条件下,三种絮凝剂的残留铝含量均随 B 值和 Si/Al 摩尔比的升高而降低,且 PASC(A)的残留铝含量总低于 PASC(B)的残留铝含量。三者的残留铝含量均随 pH 的变化而变化:在中性水

质条件下残留铝含量最低,而在酸性或碱性条件下均较高。这表现出和铝盐絮凝剂相同的规律^[9]。由表中还可发现,PASC(A)在水中的残留铝含量受 pH 影响最小。这是 PASC(A)的混凝效果随 pH 变化较小的缘故,其根本原因还在于 PASC(A)以 TEOS 为硅源的特殊合成工艺。

3 结论

以 TEOS 为硅源合成的新型聚硅氯化铝 PASC(A)具有优良的除浊效果和较低的残留铝含量,且受 pH 影响较小;具有较低的荷正电性和较宽的最佳投药范围。这些特点均来源于其较大的分子量,较均匀的分子量分布和铝硅分布。增大 PASC(A)的 Si/Al 摩尔比和 B 值,有助于提高其除浊效果和降低残留铝含量。

参考文献

- 高宝玉,岳钦艳,张玲,等.新型复合无机高分子絮凝剂——聚硅氯化铝(PASC)的净水效果研究.环境科学学报,2002,22(6):706~710
- 梁兆坤,宋水会.聚硅酸金属盐(PSMS)絮凝剂的制备与絮凝性能的研究.环境化学,1997,16(6):534~539
- Méndez-Vivar J, Mendoza-Bandala A. Spectroscopic study on the early stages of the polymerization of hybrid TEOS- $\text{RSi}(\text{OR})_3$ sols. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, 261:127~136
- 岳钦艳,高宝玉, Hahn H H, 等.聚硅氯化铝(PASC)混凝剂的特性及絮凝动态过程.中国环境科学,2002,22(3):227~230
- 田秀君,张葆宗.聚合铝混凝处理水中残余铝测定方法的研究.工业水处理,1995,15(2):23~24
- Klopprogge T J, Ruan H, Frost L R. Near-infrared spectroscopic study of $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{23}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+} - \text{O} - \text{Si}(\text{OH})_3$ nitrate crystals formed by forced hydrolysis of Al^{3+} in the presence of TEOS. Spectrochimica Acta Part A, 2000, 56: 2405~2411
- Wada S-I, Wada K. Formation, composition and structure of hydroxy-aluminosilicate ions. Journal of Soil Science, 1980, 31: 457~467
- Hasegawa T, Hashimoto K, Onitsuka T. Characteristic of metal-polysilicate coagulants. Water Sci Tech, 1991, 23(7):1713~1722
- Jelil M R, Heinmann B. Residual aluminum in drinking-water treatment. JWSRT-Aqua, 1989, 38:281~288

○电话:(010)62772987

E-mail: zhaohuazhang@tsinghua.org.cn

收稿日期:2003-12-1