

文章编号: 1008- 3782(2003)04- 0005- 03

聚硅铝类复合絮凝剂的研究进展

赵奎霞, 赵华章, 栾兆坤

(中国科学院生态环境研究中心 环境水化学国家重点实验室, 北京 100085;)

摘要: 评述了国内外对聚硅铝类复合絮凝剂的研究现状及其进展, 并对以后的研究工作提出了建议。作者认为, 应在聚铝与聚硅相互作用机理等几个方面加强研究。

关键词: 聚硅铝类絮凝剂; 聚铝硅类絮凝剂; 研究进展

中图分类号: TQ 314. 253 **文献标识码:** A

聚硅铝类絮凝剂是一类新型无机高分子复合絮凝剂, 由铝、硅两种有效成分组成, 是在聚硅酸及聚合铝絮凝剂的基础上发展起来的复合产物。这类絮凝剂把聚硅酸和聚合铝的优点结合起来, 同时具有电中和作用和吸附架桥作用, 其絮凝性能优于单独的聚硅酸和聚合铝。与聚硅酸相比, 不但提高了产品的稳定性, 且增加了电中和能力; 与聚合铝相比, 则增加了吸附架桥效能。该絮凝剂具有原料来源广, 价格低廉, 在混凝处理时形成絮体颗粒大, 沉降快, 用量少, 残留铝含量低等优点, 已成为国内外竞相研究的一个热点^[1]。根据铝、硅两种成分所占比例和制备工艺的不同, 聚硅铝类絮凝剂可分为两大类^[2]: 以聚硅酸为基础, 将聚铝引入到其中的聚硅铝复合絮凝剂; 以聚合铝为基础, 将聚硅酸引入到聚铝中的聚铝硅复合絮凝剂。聚硅铝类絮凝剂的开发研制在国外始于20世纪80年代末期, 国内始于20世纪90年代初期。本文就近年来国内外对聚硅铝类絮凝剂的研究进展作一概略评述。

1 聚硅铝复合絮凝剂

这类絮凝剂是把聚铝引入到聚硅酸中制成, 它们可以预先分别羟基化聚合后再加以混合, 也可以先混合再加以羟基化聚合。此复合型絮凝剂是Si(IV)与Al(III)的羟基和氧基聚合物。硅是阴离子型带负电荷, 铝是阳离子型带正电荷, 它们在水溶态的单元分子量约为数百到数千, 可以相到结合成为具有分形结构的聚集体, 其平均分子量高达200000^[2]。

20世纪90年代, 高宝玉等借助于超滤方法、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^[2, 4, 5]。超滤研究结果表明, 聚硅铝絮凝剂的分子量高达 $10^5 \sim 10^6$ 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^[6]; 电泳研究结果表明, 聚硅铝絮凝剂在较低pH值范围内具有普通铝盐混凝剂的性质, 在较高的pH值范围内, 与普通铝盐混凝剂相比, 聚硅铝絮凝剂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, 形成沉降速度快的矾花, 这具体表现在当聚硅铝絮凝剂加入水中并与胶粒作用后, 在絮体颗粒的EM值为负值时还可得到清澈的上清液。对于具有不同Si/Ai摩尔比的聚硅铝絮凝剂, 其水解产物的EM值随溶液pH值的变化情况有所不同: Si/Ai摩尔比越低, 其水解产物的EM值随pH值的变化情况越类似于普通铝盐混凝剂, 但随着Si/Ai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Si/Ai摩尔比的聚硅铝絮凝剂用于处理时具有不同的最佳pH值范围。一般而言, Si/Ai摩尔比比较低的聚硅铝絮凝剂, 在较高的pH值范围内, 其吸附架桥作用和卷扫絮凝作用更强。利用Si-NMR法、化学分析及透射电镜进行的研究表明, 聚硅酸对铝离子具有一定的螯合(络合)作用和吸附

收稿日期: 2003-02-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50178087)

作者简介: 赵奎霞(1970-), 女, 河北献县人, 硕士, 河北工程技术高等专科学校讲师, 研究方向为水污染控制技术。

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^[7],适量的酸根离子对产品的稳定性也有一定的影响。孙剑辉等研究发现聚硅铝絮凝剂的电荷量高低对其絮凝效果有着重要的影响。在同一pH值条件下,聚硅铝的Zeta电位值高于聚硅酸而低于铝盐,Si/A1摩尔比越大,聚硅铝的Zeta电位值越趋近于聚硅酸,反之,Zeta电位值越趋近于铝盐。由于Si/A1摩尔比不同而导致聚硅铝的Zeta电位值不同,并使其适应的最佳絮凝pH值范围发生变化。通过应用性能研究表明^[2,4,8],聚硅铝絮凝剂比传统的聚合铝具有更好的除浊效果和脱色率,尤其是处理低温低浊水的效果更明显。

关于聚硅铝絮凝剂的制备方法,日本、前苏联和我国都有研究。其制备工艺主要由聚合硅酸制备、聚合硅酸与聚合铝盐复合两步组成。制备聚合硅酸是其中的关键。在酸性和碱性范围聚硅酸的聚合机制及铝盐的存在形态都不同,从而导致二者相互间的作用情况也不同,因此,在酸性范围(pH < 4)条件下制备的聚硅铝絮凝剂的结构与物化性能与在碱性范围(pH = 7~10)条件下制备的聚硅铝絮凝剂的结构与物化性能是不相同的^[9]。由于聚合铝溶液呈酸性,因此一般要将水玻璃酸化到pH值等于2左右来制备。操作可在常温下完成。但由于产品稳定性差,需现场制备,目前国内外还未见有商业化生产的报道^[1]。

2 聚铝硅复合絮凝剂

这类絮凝剂是把聚硅酸引入到聚铝中而制成,可看成是聚合铝絮凝剂的改性品种^[1]。1989年,加拿大Handy化学品公司首先发表了其专利产品PA SS的研究报道^[10]。PA SS英文为Polyaluminium Silicate Sulfate。PA SS的平均化学组成为(A1)_a(OH)_b(SO₄)_c(SiO_x)_d(H₂O)_e,式中a=1.0,b=0.75~2.0,c=0.30~1.12,d=0.005~0.1,0 < x < 4.0(要满足b+2c+2d(x-2)=3关系式),e>4(对液体产品),e=1.5~4(固体产品),碱化度25%~66%。Al₂O₃含量为7%~14%(液体产品),24%~31%(固体产品)。超滤法测定结果表明,在PA SS中,分子量小于1000的组分占30%~50%,大于100000的组分占15%~40%。分子量位于中间的组分比例变化较大,这取决于反应条件、熟化时间、产物浓度等。通过对PA SS产品中物理迹象观察、絮体硅含量的分析,以及Zeta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,而且硅酸的加入并未降低铝盐的电中和能力^[1]。

PA SS的生产采用一步聚合法,即在强剪切条件下将硫酸铝、硅酸钠、铝酸钠混合,严格控温,进行反应而制成。可采用间歇式操作或连续式操作。产品是液体,或用喷雾干燥法制成固体。PA SS含有较多的具有良好混凝效果的反应性铝,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。但是由于制备工艺较复杂,需特殊设备,至今,国内外仅看到了Handy公司对PA SS进行生产及应用的报道^[1]。

近年来,国内在简化Handy化学品公司的PA SS制备工艺,优化高浓度高效聚铝硅的制备参数等方面做了一些初步研究。唐永星等^[11]将聚硅酸引入到聚合氯化铝中而制成聚铝硅复合絮凝剂(氯硅聚铝),并对其进行了红外光谱研究。结果表明,聚硅离子与聚铝离子间存在的非离子性键合作用使它们各自在胶体中的自由度降低;电镜摄像分析得出,聚铝离子使聚硅离子间的交联程度变弱,起到分散均化的作用,形成封闭的孔隙和笼状,结构较小而分布均匀。中科院的宋永会等先以水玻璃酸化制备聚合硅酸(PSA),然后将其与聚合氯化铝(PASC)絮凝剂,并对关键工艺参数进行了优化^[1]:水玻璃酸化到聚合硅酸等电点以下的pH值范围(pH值一般为1.8);对于pH值为1.0,SO₂浓度为3.0%~6.0%的聚合硅酸(PSA),最佳聚合时间一般以0.50h为宜;PSA浓度要控制在6%以下;制备可在室温、常压下进行,并且应在强力搅拌条件下将PSA加入PAC中。用Al-Ferron逐时络合比色法和NMR法对PASC中絮凝剂的形态分布特征和转化规律的研究结果表明,碱化度对PASC絮凝剂的形态分布起了决定性作用,随碱化度提高,铝的形态从单体逐渐向聚合、凝胶形态转化。聚合硅酸的引入对絮凝剂中3类形态分布有一定影响,总的趋势是随Si/A1摩尔增大,PASC絮凝剂中单体铝略有增多,聚合形态铝(包括Al₃)减少,而凝胶态铝增多。但由于稳定的PASC的Si/A1摩尔比不很高,Si/A1摩尔比对PASC形态分布的影响程度还是有限的。用TEM法和PCS法对PASC的形貌特征和聚合物粒度分布的研究表明,随B值(碱化度)和Si/A1摩尔比增大,PASC絮凝剂聚合程度增高,聚合物逐渐向大的颗粒聚焦,尺寸增大。利用SCD法和Zeta电位法测定PASC的电动特性的结

果表明, 随B 值增大, PA SC 的电荷增强, 但随 Si/A 1 摩尔比增大, PA SC 絮凝剂的电荷则略有降低。

铝硅复合絮凝剂也可以利用矿物原料采取酸溶法来制备。先将矿物中的铝、硅等有效成分溶出, 再控制反应条件, 聚合制成铝硅复合絮凝剂。这种制备方法成本较低, 但所得产品中含杂质较多, 其有效浓度一般低于 10%, 产品的储存期一般为 1 个月左右, 时间太长会出现胶凝而失去混凝功能。目前, 这种制备方法国内外几乎都是以专利形式报道的。

3 今后研究工作建议

3.1 深入研究聚铝与聚硅的相互作用机理

因聚硅铝类絮凝剂是聚硅与聚铝的复合产物, 二者的共存及相互作用对铝盐的水解作用以及聚硅酸的聚合都有影响, 从而影响产品的絮凝性能及稳定性。因此, 深入开展聚铝与聚硅相互作用机理的研究, 可为高效絮凝剂的开发奠定理论基础。

3.2 深入研究制备聚硅铝复合絮凝剂的新工艺

在制备聚硅铝复合絮凝剂时, 适当提高聚硅酸的含量, 有利于脱稳胶粒的相互粘附, 从而形成大的絮体, 提高净水效果。但是产品中 SiO_2 含量太高, 又会降低其稳定性, 电中和能力也会减弱, 所以要选取最佳的 Si/A 1 摩尔比。任何一种新型商业化絮凝剂, 尤其是金属盐类絮凝剂, 其金属离子浓度必须达到 1mol/l 以上时, 才具备商业生产的价值; 而目前制备的聚硅铝复合絮凝剂其金属离子的有效浓度含量较低, 稳定性较差, 仅适合于现场制备投加, 难以商业化。因此, 应加强聚硅铝复合絮凝剂的制备工艺研究, 探索适应商品化需要的稳定化技术, 开发高浓度制品, 最终实现商业化生产。

3.3 深入研究聚铝硅复合絮凝剂的制备工艺

探索简化 Handy 化学品公司的制备工艺; 继续深入研究铝盐与聚硅酸复合后再碱化聚合的制备工艺; 探讨各工艺参数与产品稳定性及混凝性能的关系; 进一步提高制品浓度。

参 考 文 献

- [1] 宋永会. 新型高效聚合氯化铝硅絮凝剂的制备及其性能研究[D]. 中国科学院生态环境研究中心博士学位论文, 1999.
- [2] 高宝玉, 王占生, 汤鸿霄. 聚硅酸铝盐混凝剂的研究进展[J]. 环境科学进展, 1998, 6(2): 45-49.
- [3] 栾兆坤. 聚硅酸金属盐(PMS)的制备和絮凝性能研究[J]. 环境化学, 1997, 16(6): 534-536.
- [4] Tascgawa T, Onireukat, et al a study of new inorganic polymer coagulants proc, 39th. Ann, conf JwwA, 1988: 107.
- [5] 高宝玉, 李翠平, 等. 铝离子与聚硅酸的相互作用[J]. 环境化学, 1993, 12(4): 268-273.
- [6] Hashimoto K, Hasegawa T, Omitsuka K, et al Inorganic Polymer Coagulants of Metal- Polysilicate Complex. Water Supply[J], 1991, 9: 565-570.
- [7] 唐永星, 杨琨. 聚硅铝混凝剂中的酸根离子的影响[J]. 环境科学, 1996, 17(5): 87.
- [8] 高宝玉, 岳钦艳, 等. 含铝离子聚硅酸絮凝剂的研究[J]. 环境科学, 1990, 11(5): 37-41.
- [9] 戴安邦, 陈荣三, 等. 自然杂志 1979 年鉴[Z]. 上海: 上海科学技术出版社, 1980.
- [10] Haase D, Spirto N. Method for producing Aqueous Solutions of Basic Polyaluminum Sulphate[P]. U.S patent, 4, 877, 597, 1989-10-31.
- [11] 唐永星, 杨琨. 聚硅离子与聚铝离子在稳定胶体中的相互作用[J]. 环境化学, 1997.

(下转第 21 页)

异, 都会对喷灌技术和产品使用产生重要影响。决策、科研和设备生产必须对上述情况进行深入的市场调研, 才能制定正确的适宜不同地区、不同层次的生产方案和技术方案。进而制定正确的营销对策和服务方向, 赢得市场的认同。

喷灌事业发展的主要载体是农业, 技术、设备取得好的经济效益、社会效益和环境效益, 一个最重要的关键是迅速提高基层技术人员和广大农民的技术业务素质, 使他们熟知喷灌技术、设备在规划、勘测、设计、施工、管理、运行、设备保管、事故处理等方面的知识, 在此基础上建立健全管理机构和服务组织, 建立完整的资金管理制度, 使喷灌事业走上高速发展的轨道。

参 考 文 献

- [1] 缴锡云, 李少华. 河北省节水灌溉的推广目标与研究方向[J]. 河北工程技术高等专科学校学报. 2001, (1): 1-6.
[2] 张立发. 沧州发展喷灌存在的问题及对策[J]. 河北工程技术高等专科学校学报. 2000, (1): 14-16.

Analysis of Suitability of sprinkler Technique

HAN Xing, SONG Zhi-yong, ZHANG Jian-ping

(Agriculture Development Office of Qian'an, Qian'an 064400, China)

Abstract: The paper analyzes how to make sprinkler techniques suit the needs of the factors which will greatly affect and restrict the sprinkler undertaking of our country in the future, it provides some measures as well

Key words: market economy; sprinkler technique; analysis of suitability

(责任编辑: 崔振才)

(上接第7页)

Progress of the Research on Polysilicate-aluminium Coagulant

ZHAO Kui-xia, ZHAO Hua-zhang, LUAN Zhao-kun

(Environmental Hydro-chemistry Laboratory of State, Environment Research Centre of
the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: The progress of the research of inorganic flocculent polysilicate-aluminium is general reviewed in this paper. Some suggestion for the development of this kind of coagulant in the future are also given

Key words: polysilicate-aluminium coagulant; polyaluminium-silicate coagulant; progress of research

(责任编辑: 缴锡云)