第16卷 第6期 环 境 化 学 Vol. 16, No. 6
1997年 11月 ENVIRONMENTAL CHEMISTRY November 1997

聚硅酸金属盐絮凝剂的制备和絮凝性能[1)]

栾兆坤 宋永会[2)]
(中国科学院生态环境研究中心，国家重点环境水化学实验室，北京，100085)

摘 要

本文对制备聚硅酸金属盐(Polysilicate-Metals，PSMS)絮凝剂的条件及其絮凝除浊除色效果进行了实验研究. 结果表明，在适当酸化pH条件下，进行硅酸与金属离子(Al^{3+}，Fe^{3+}或Al^{3+}/Fe^{3+})聚合反应，可获得具有较高分子量的PSMS. 低浓度PSMS可以保持较长稳定时间. 与传统铝、铁盐凝聚剂相比，PSMS可显著提高并改善絮凝除浊除腐植酸的效果. 这种PSMS絮凝剂更适合于水厂现场制备投加.

关键词：聚硅酸金属盐絮凝剂，合成制备方法，凝聚絮凝，除浊除色.

无机高分子絮凝剂(IPF)作为一种新型水处理药剂，近年得到了迅速发展，其中聚合氯化铝(PAC)已实现大规模的商业化生产[1,2]. 大量研究与实践表明，无机高分子絮凝剂可以显著地提高混凝效能，降低药耗. 尤其在当前水源水微污染日趋加剧的情况下，IPF絮凝剂在去除水中腐植酸和藻类物方面发挥了重要作用[3,4]. 近年来，一些专利文献报道了采用聚硅酸与金属盐复合共聚方法[5-7]来制备聚硅酸金属盐(PSMS)，并报道了PSMS在低温低浊水处理中，具有很高的去除效率，但有关PSMS的详细制备及絮凝性能的研究则很少.

任何一种新型商业化絮凝剂，尤其对于金属盐类絮凝剂，其金属浓度必须在$1mol \cdot l^{-1}$才具备商业生产的价值. 另外，絮凝性能方面必须比传统铝铁盐具有显著的提高，而且化学性能必须能够保存长期稳定而不变质，同时制备方法必须简便、原料价廉易得，对于用于给水处理的絮凝剂，还必须控制其有害含量达到饮用水标准.

对PSMS是否具备上述商业化研究开发的价值，目前尚不清楚. 因此，有必要进一步进行深入研究及探讨. 本文对聚硅酸金属盐(PSMS)絮凝剂的一些制备条件及其混凝性能进行了初步的研究探讨，目的是在此基础上，能够研究开发出一种新型、稳定、高效的聚铝铁硅酸盐复合絮凝剂.

1 实验部分

1.1 PSMS的材料与制备

材料：硅酸钠溶液，美国PQ公司和国产(28.7%SiO_2和8.8%Na_2O)，硫酸铝，氯

1) 国家自然科学基金资助项目(批准号：[illegible]77280)、2)博士生、工作单位：山东矿业学院化工系.

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

化铝，氯化铁及其它原料均用化学纯级试剂.

制备方法：首先在磁力搅拌条件下，将不同比例的硅酸钠溶液与硫酸溶液迅速混合，研究其胶凝时间. 然后选择适宜比例的硅酸钠与硫酸溶液，将硅酸酸化至一定pH，使其聚合1—5h后，调整pH并再加入一定量的金属盐，混合反应均匀后进行絮凝性能实验.

1.2　絮凝实验

絮凝实验水样采用50%去离子水和50%自来水配制，分别加入20 mg·l^{-1}高岭土和5 mg·l^{-1}腐植酸或100 mg·l^{-1}高岭土和10 mg·l^{-1}腐植酸. 高岭土和腐植酸均采用美国Kaolin和Aldrich Chem Company生产的高纯标准产品. 两种悬浮液浊度分别为6.04和24.5NTU，pH值为7.74—7.87，水温18℃.

絮凝实验程序：在强力磁力搅拌下，将PSMS絮凝剂或传统混凝剂分别加入500 ml水样的搅动漩涡中，搅拌30 s后，将上述水样置于六联烧杯试验搅拌器上，在40 r·min^{-1}下慢搅15 min，静沉20 min. 静沉后吸取20 ml上清液测定其剩余浊度、色度和pH值.

浊度采用HACH 2100精密浊度计测定. 腐植酸含量采用1cm石英比色皿在UV-210A Shimadzu数字式双光束分光光度计254nm波长下测定. pH值用925 Accumet pH计测定.

2　结果与讨论

2.1　不同pH值下硅酸溶液的胶凝时间

PSMS制备过程中，硫酸酸化硅酸钠溶液是关键的一步. 因此，首先必须了解酸化硅酸溶液在不同pH值条件下的胶凝时间，结果如图1所示.

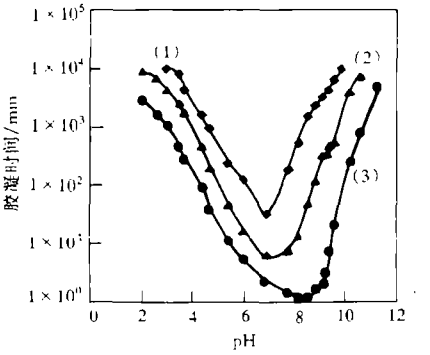

图1　在不同pH条件下，不同浓度的硅酸胶凝时间
(1) 0.97%SiO_2，(2) 1.93%SiO_2，(3) 3.86%SiO_2

Fig. 1　Gelation time of silica for different concentration at different pH value

实验结果表明，影响硅酸胶凝时间及速度主要有三点：1) pH，愈接近中性pH值，硅酸胶凝速度愈快，碱度或酸度愈高，胶凝时间相对减慢. 如3.86% SiO_2的硅酸钠溶液，在pH值9.3—5.7之间迅速胶凝. 但在pH值10.2或pH值4.0以下，可以稳定4—6h而不胶凝. 当pH降至2以下，其胶凝时间可以增至约100h以上. 2) 浓度降低，胶凝速度相对减缓. 如SiO_2浓度降至1.93%，在pH4.0时其胶凝时间可以延长到30h. 3) 温度升高，胶凝时间缩短. 如在室温20℃和35℃时，3.86% SiO_2的硅酸胶凝时间分别为6h和4h. 因此，制备PSMS絮凝剂，首先需实验确定并选择适宜浓度的硅酸溶液，使其在适宜pH和一定时间、温度范围内进行聚合反应而达到最大临界粘度值.

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2.2 PSMS絮凝剂的稳定性

在硅酸聚合后，进一步研究探讨了在加入不同浓度的金属盐（$AlCl_3$，$Al_2(SO_4)_3$，$FeCl_3$）后所制成的PSMS产品的稳定性，结果如表1所示. 结果表明，加入金属盐后，硅酸胶凝时间明显延长，PSMS制品的pH值愈低及加入的金属盐量愈少，胶凝时间愈长. 其中，硫酸铝比氯化铝的稳定性相对较好，而$FeCl_3$比铝盐具有显著的抑制硅酸胶凝的作用. 含不同浓度$FeCl_3$（0.25—1.0 mol·l^{-1}）的PSFC制品，30d后仍无胶凝现象.

表1 不同金属盐制备的PSMS絮凝剂的稳定性

Table 1 The stability of polysilicate-metals(PSMS)flocculants containing different type metal salts

[Al]或[Fe]/mol·l^{-1}	PSAC($AlCl_3$)	PSAS($Al_2(SO_4)_3$)	PSFC($FeCl_3$)
0.25	142h	163h	720h 仍无胶凝
0.50	124h	134h	720h 后仍无胶凝
0.75	96h	112h	720h 后仍无胶凝
1.0	36h	56h	720h 后仍无胶凝

图2是在含有相同铝浓度的PSAC或PSAS的聚硅酸铝盐（1.93% SiO_2，0.25mol·l^{-1}Al）中加入不同浓度的$FeCl_3$制备成聚硅酸铝铁絮凝剂（PSAFC）的稳定性. 由图2可见，聚硅酸铝铁絮凝剂的稳定性与Fe^{3+}的摩尔含量之间呈线性关系，即随铁离子含量增加而稳定性增强.

表2是SiO_2含量对聚硅酸铝盐絮凝剂稳定性的影响. 可以看出，随着SiO_2含量的减少，聚硅酸金属铝盐的稳定性增强. 含有低浓度铝（<0.5mol·l^{-1}）和SiO_2（<1%）的聚硅酸铝盐可以保持较长的稳定时间.

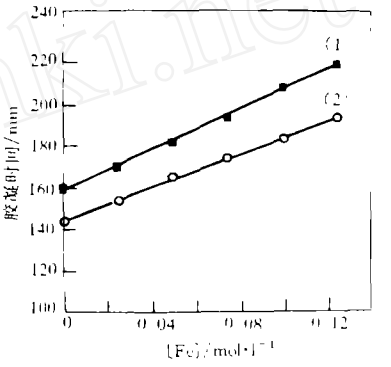

图2 在聚硅酸铝盐絮凝剂中加入不同铁盐后的稳定状况

（1）AC=0.25mol·l^{-1}，（2）AS=0.25mol·l^{-1}

Fig.2 The stability of polysilicate-aluminum salts containing different concentrations of ferric chloride

表2 SiO_2含量对聚硅酸铝盐絮凝剂稳定性的影响

Table 2 Effects of SiO_2 contents on the stability of PSAS flocculants

PSAC/mol·l^{-1}	SiO_2/%	胶凝时间/h	PSAS/mol·l^{-1}	SiO_2/%	胶凝时间/h
1.0	1.93	36	1.0	1.93	48
1.0	1.30	48	1.0	1.30	64
1.0	0.65	72	1.0	0.65	86
1.0	0.33	124	1.0	0.33	152
0.25	1.93	360	0.25	1.93	360
0.25	1.30	480	0.25	1.30	480 无胶凝
0.25	0.65	480 无胶凝	0.25	0.65	480 无胶凝
0.25	0.33	480 无胶凝	0.25	0.33	480 无胶凝

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2.3 PSMS 絮凝剂的混凝效果

絮凝实验采用 PSMS 絮凝剂的浓度均为 0.32mol·l^{-1}，Si/Al 或 Si/Fe 比为 0.25—1.0. 采用烧杯试验确定去除浊度和腐植酸所需要的最佳PSMS 絮凝剂投加量，同时分别与 $AlCl_3$(AC)，$Al_2(SO_4)_3$(AS)，$FeCl_3$(FC)混凝剂进行了对比，以便评估 PSMS 的混凝除浊除色效果，结果综合概括于图 3—6 中.

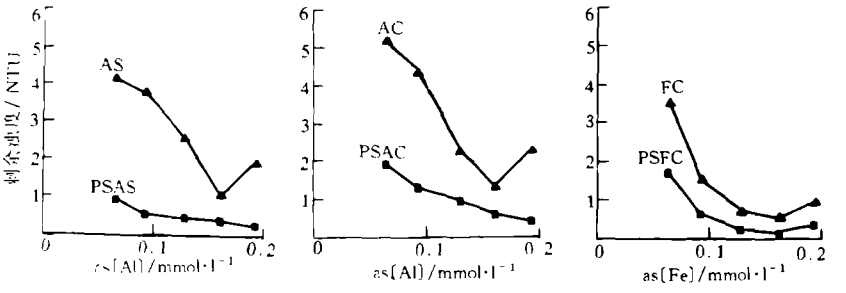

图 3　PSMS 絮凝剂对低浓度高岭土悬浊液的絮凝处理效果

Fig. 3　Flocculation effects on the low turbidity (20mg·l^{-1} kaolinite, 6.04NTU) with the three PSMS flocculants

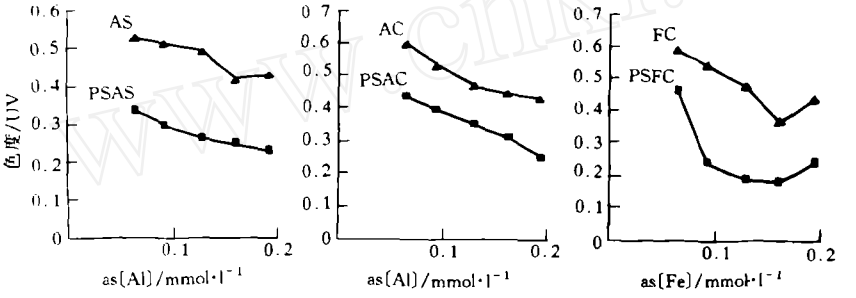

图 4　PSMS 絮凝剂对低色度含腐植酸悬浊液的絮凝处理效果

Fig. 4　Flocculation effects on the low humics (5mg·l^{-1}, UV=0.788) with the three PSMS flocculants

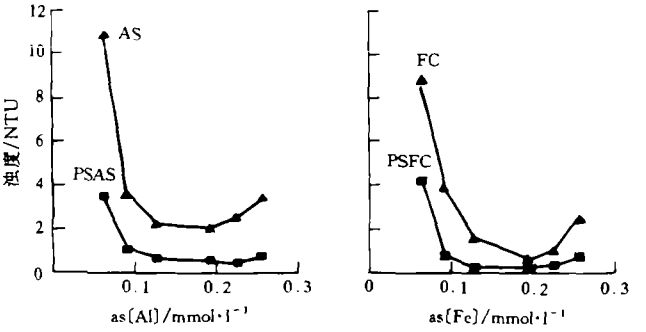

图 5　PSMS 絮凝剂对高浓度高岭土悬浊液的絮凝处理效果

Fig. 5　Flocculation effects on the high turbidity (100mg·l^{-1} kaolinite, 24.5NTU) with the three PSMS flocculants

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

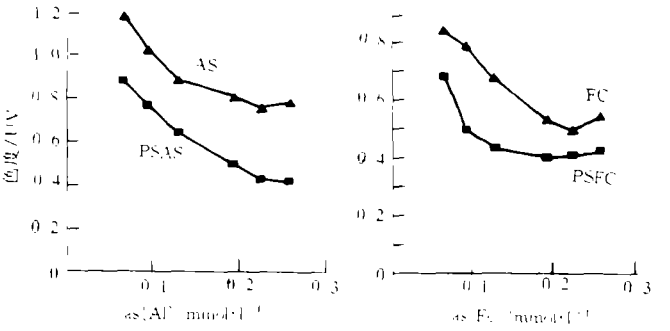

图 6 PSMS 絮凝剂对高色度含腐植酸悬浊液的絮凝处理效果

Fig. 6 Flocculation effects on the high humics (10mg·l^{-1}, UV=1.2977) with the three PSMS flocculants

图 3 和图 4 是采用三种聚硅酸金属盐絮凝剂与传统混凝剂对低浊和低腐植酸水的混凝实验结果. 图 5 和图 6 则是采用两种聚硅酸金属盐絮凝剂（PSAS 和 PSFC）与传统混凝剂（AS 和 FC）对高浊度和高腐植酸水的混凝实验结果. 由上述结果可见，所有三种 PSMS 絮凝剂对于水中的悬浮颗粒及腐植酸的絮凝效果均表现出比相应传统混凝剂具有较显著的提高，实验观察到，PSMS 生成初级明显可见絮体的时间要比传统混凝剂快得多，在最佳剂量条件下，在快速搅拌后即可见到初级絮粒生成，而传统混凝剂则要在 2—3min 后才形成. 烧杯试验结果表明，在相同剂量条件下，PSMS 对浊度和腐植酸的去除率分别为 90—95%和 70—75%，而传统混凝剂相应的去除率只有 60—80%和 40—60%. 无论对高浊高腐植酸水样还是对低浊低腐植酸的水，其浊度去除后都可达到 1.0NTU 以下. 而达到 1.0NTU 浊度所需要的 PSMS 剂量远小于传统混凝剂的剂量，并且发生再稳现象较传统混凝剂弱得多. 在相同 Al 投加量条件下，PSMS 比传统混凝剂形成的矾花大，沉降速度快.

图 7 是 Si/Al 摩尔比及聚合 pH 对 PSAS 絮凝剂絮凝性能的影响. 结果表明，随 Si/Al 或 Si/Fe 摩尔比的增大，除浊效果明显增强. 尤其是 PSFC. 在相同投加量条件下（0.128mol·l^{-1}Al 或 Fe），当 Si/Al 摩尔比大于 0.5 时，差别变得不明显. 从聚合 pH 来

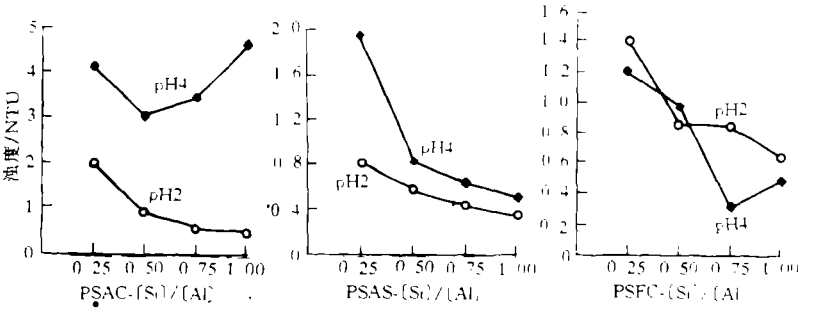

图 7 Si/Al 或 Si/Fe 摩尔比及聚合 pH 值对 PSMS 絮凝剂絮凝效果的影响

Fig. 7 Effects of Si/Al or Si/Fe ratios and polymerizing pH on the coagulation and flocculation with the three PSMS flocculants

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

看，在低 pH 下聚合所制备的聚硅酸金属盐絮凝剂的絮凝效果，明显好于高 pH 下聚合所制备的聚硅酸金属盐絮凝剂的絮凝效果.

3　结论

通过以上聚合硅酸金属盐絮凝剂的制备与絮凝性能的对比实验结果，可得到以下结论：利用聚合硅酸钠和金属盐制备聚合硅酸金属盐絮凝剂（PSMS），制备过程及条件相对较简便，但必须掌握一定的制备操作技巧. 与传统的铝、铁盐混凝剂相比，新型 PSMS 絮凝剂可显著地提高除浊除腐植酸的混凝效能，并改善絮凝沉降的性能，但目前只有低浓度的聚合硅酸金属盐絮凝剂才能保持较长的稳定时间而不胶凝，因而不具备商业生产的条件，但 PSMS 絮凝剂更适合在水处理现场制备投加.

以上初步研究结果对进一步研究开发新型、高效、稳定的聚硅酸铝、铁盐絮凝剂具有重要意义. 但需进一步深入研究：如高浓度 PSMS 的最佳制备条件，及其对 PSMS 胶凝时间和混凝性能的影响，以确定最佳制备工艺条件. 同时开展聚硅酸金属盐的基础应用研究，如硅酸聚合机制和动力学过程以及金属盐的抑制作用，寻求高浓度投加下的金属抑制剂，以便能有效地控制高浓度硅酸聚合胶凝时间. 深入开展 PSMS 絮凝剂在更广泛 pH 范围和低温低浊条件下的混凝除色除微污染物的性能研究，确定最佳混凝形态及处理条件，开展 PSMS 絮凝剂在直接过滤和水厂水处理中现场在线投加的应用.

参 考 文 献

[1] 汤鸿霄，无机高分子絮凝剂的科学与技术进展. 中国无机高分子絮凝剂研讨会论文，1997 年 6 月

[2] Leprince A et al., Polymerized Iron Chloride, an Imporved Inorganic Coagulant. *Jour. AWWA.*, 1984, **74**: 93—97

[3] Dempsey B A et al., Polyaluminum Chloride and Alum Coagulation of Clay-Fulvic Suspensions. *Jour. AWWA.*, 1985, **77** (4): 74—85

[4] Dempsey B A et al., The Coagulation of Humic Substances by Means of Aluminum Salts. *Jour. AWWA.*, 1984, **76** (4): 141—150

[5] Hasegawa T et al., Method and Flocculant for Water Treatment, U. S. Patent, PN: 4923629, 1990

[6] Haase D et al., Polymeric Basic Aluminum Silicate-Sulphate. U. S. Patent, PN: 4981675, 1991

[7] Hasegawa T et al., Characteristics of Metal-Polysilicate Coagulants. *Water Sci. Tech.*, 1991, **25**: 1713—1772

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

PREPARATION AND FLOCCULATION OF POLYSILICATE-METALS (PSMS) FLOCCULANTS

Luan Zhaokun *Song Yonghui*

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

ABSTRACT

Some conditional experiments for the preparation of polysilicate-metal salts (PSMS) and its coagulation and flocculation for removal of turbidity and humics were condutcted and discussed. Preliminary results show that the preparation of PSMS flocculants are relatively simple, but it may be necessary to master some operative technique. The PSMS products with low concentration of metal ions and low content of SiO_2 would be stable for longer time and can greatly improve and raise the coagulation and flocculation efficiency for removal of turbidity and humics, when compared to traditional coagulants. The PSMS flocculants appear to be appropriate for the preparation in the site of the water treatment.

Keywords: polysilicate-metals (PSMS), preparation method, coagulation and flocculation, removal of turbidity and humics.

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net