

文章编号:1000-582X(2002)12-0145-03

硅酸聚合度对聚硅氯化铝絮凝特征的影响

刘颖, 张代钧, 卢培利

(重庆大学资源与环境科学学院, 重庆 400044)

摘要:聚硅酸铝盐是一类新型无机高分子絮凝剂,是在聚硅酸和聚铝絮凝剂的基础上发展起来的复合产品。以蒸馏水稀释硅酸钠至含 SiO_2 3.0%,用硫酸调节pH值至4.5,放置不同时间使其聚合,得到不同聚合度聚硅酸。以制备得到的聚硅酸和氯化铝为原料,通过共聚法制备了不同硅酸聚合度、碱化度(B)、铝硅摩尔比(Al/Si)的聚硅氯化铝(PASC)絮凝剂。采用Al-Ferron逐时络合比色法,测定了絮凝剂水解铝的形态分布特征,研究了其影响因素,分析探讨了不同聚合度的硅酸与铝水解聚合产物间的相互作用。将其用于商品砗废水的处理,当硅酸聚合时间为145 min时,所制备的聚硅氯化铝(PASC)絮凝剂的除油率高达97%。

关键词:聚硅氯化铝;硅酸聚合度;Al-Ferron逐时络合比色法;铝形态分布

中图分类号:X705

文献标识码:A

聚硅酸铝盐是一类新型无机高分子絮凝剂,是在聚硅酸和聚铝絮凝剂的基础上发展起来的复合产品。由于该类絮凝剂同时具有电中和及吸附架桥作用,絮凝效果好,且易于制备、价格便宜,引起了国内外水处理界的极大关注^[1]。迄今为止,国内对聚硅酸盐类絮凝剂,特别是聚硅氯化铝作了大量研究^[2-8]。聚硅酸组分复杂,不同聚合度的硅酸其组分不同,势必对铝水解聚合形态产生不同的影响。但目前对影响聚硅氯化铝形态和絮凝效果的因素的研究仅限于制备工艺、碱化度($B = [\text{OH}]/[\text{Al}]$)、滴碱速度、Al/Si摩尔比等。还未见在共聚工艺中考察硅酸聚合度对絮凝性能的影响研究,这方面的欠缺无疑影响PASC的开发。因此有必要对PASC中不同聚合度的硅酸与铝水解聚合产物间的相互作用进行研究。

1 实验

1.1 主要仪器及试剂

分析天平,恒温磁力搅拌器,UV-755B型分光光度计,WCZ-1型数字式光电浊度仪。

$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, AlCl_3 , 邻菲罗啉, NaAc, $\text{NH}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{HCl}$, 均为分析纯, Ferron试剂(进口分析纯)。

1.2 聚硅酸的制备

取一定量的硅酸钠,用硫酸调节pH值,加蒸馏水稀释至不同浓度,放置使其聚合^[4]。

1.3 PASC的制备

共聚法^[7]:定量移取0.50 mol/L的 AlCl_3 溶液于烧

杯中,按不同Al/Si摩尔比分别定量加入不同聚合度的硅酸及蒸馏水,在磁力搅拌器剧烈搅拌的条件下,微量滴加0.50 mol/L的NaOH溶液至预定碱化度(B),室温下熟化24 h后进行形态分布的测定。

1.4 Al-Ferron逐时络合比色法

实验采用合加比色-缓冲液^[9]测定Al的形态分布。根据 Al_b 与Ferron反应的动力学规律计算 Al_a 、 Al_b 及 Al_c 的含量^[10-11]。

1.5 聚硅氯化铝絮凝处理实验

于快速搅拌下(120 r/min)向100 mL废水样中加入一定量的絮凝剂,继续搅拌2 min,然后慢搅(80 r/min)8 min,静置沉降10 min后,取其上清液测浊度。废水取自重庆三建公司商品砗供应站,浊度244 NUT, pH = 7~9, SS = 350.7 mg/L, COD = 165.3 mg/L,石油类 = 25 mg/L。

2 实验结果

2.1 硅酸聚合度的选择

凝结时间是指从加入酸开始到出现凝胶化所经历的时间。随着反应时间的增加,硅酸的聚合度增大,溶液的浊度升高,当硅酸溶液形成凝胶态时,溶液的浊度也趋于最大值。因此,以聚合时间表征硅酸的聚合度^[12-13],从表1、表2中可以看出,pH值为4.5, SiO_2 浓度为3.0%时,聚硅酸稳定存在的时间为6.5 h,能满足制备过程的实际操作,制备PASC取该条件下聚合时间为30 min、145 min、240 min时的硅酸。

• 收稿日期:2002-09-20

作者简介:刘颖(1977-),女,四川雅安人,重庆大学硕士,主要从事水处理技术与工程 and 环境影响评价研究工作。

表 1 20 ℃, SiO₂ 浓度为 3.0% 时不同 pH 值硅酸聚合时间

pH	3.2	4.1	4.5	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0
凝结时间	>48 h	16 h	6.5 h	10 min	3 min	30 s	2 min	11 min

表 2 20 ℃, pH=4.3~4.6 时不同 SiO₂ 浓度下硅酸的聚合时间

SiO ₂ 浓度/%	1	2	3	4	5
凝结时间/h	>48.0	14.0	6.5	3.5	1.5

2.2 PASC 的形态转化及分布

由表 3 可得出 PASC 在不同 Al/Si 摩尔比、碱化度和聚硅酸聚合时间下的形态转化及分布:

表 3 不同条件下的 PASC 形态分布及除浊率 %

B	硅酸聚合时间/min	Al/Si 摩尔比	Al _a	Al _b	Al _c	除浊率		
1.5	0	∞	44.72	47.54	9.74	73.33		
		30	1.0	43.26	20.17	35.57	89.00	
		2.5	46.50	28.50	25.00	83.08		
	145	5.0	47.26	30.01	22.73	77.08		
		1.0	27.86	21.89	50.25	91.58		
		2.5	30.61	29.64	39.45	84.50		
	240	5.0	32.00	31.26	36.74	77.83		
		1.0	22.09	23.45	54.45	93.33		
		2.5	23.01	30.26	46.43	86.08		
	2.0	0	∞	24.87	67.42	7.71	86.67	
			30	1.0	11.71	24.94	63.35	95.02
			2.5	13.88	29.23	56.89	85.40	
145		5.0	14.62	32.40	52.98	79.40		
		1.0	10.14	33.82	56.04	97.08		
		2.5	11.73	39.09	49.18	89.10		
240		5.0	12.68	47.47	39.85	83.59		
		1.0	9.55	24.46	65.99	93.44		
		2.5	11.15	31.95	56.98	90.98		
2.5		0	∞	22.83	73.56	3.52	89.58	
			30	1.0	7.61	19.19	72.48	95.42
			2.5	9.83	25.04	65.13	88.33	
	145	5.0	10.21	28.93	60.87	86.67		
		1.0	5.49	20.60	73.91	95.83		
		2.5	7.18	26.22	66.60	91.58		
	240	5.0	9.24	28.90	61.86	87.50		
		1.0	3.66	19.77	76.57	94.17		
		2.5	5.72	24.12	70.16	87.50		
		5.0	7.37	22.64	65.99	85.00		

1) Al/Si 摩尔比对 PASC 形态转化及分布的影响。在相同 B 值和硅酸聚合时间下,随着 Al/Si 摩尔比增大,Al_a 和 Al_b 含量逐渐增加,而 Al_c 含量则逐渐减少。相对于 PAC, PASC 中 Al_a 和 Al_b 含量都有所下降,Al_c 含量则较高。

2) 碱化度对聚硅氯化铝形态转化及分布的影响。在相同硅酸聚合时间和 Al/Si 摩尔比下,碱化度从 1.5 到 2.5 的过程中,随 B 值的增大,Al_a 含量不断减小,Al_b 总的变化趋势是先增加后减小,Al_c 含量逐渐增加,而相对于 PAC, PASC 中的 Al_a 和 Al_b 含量明显降低,Al_c 显著增大;当碱化度为 2、硅酸聚合时间为 145 min 时,Al_b 的含量达到最大。

3) 聚硅酸聚合时间对 PASC 形态转化的影响。在相同 Al/Si 摩尔比和 B 值下,随聚合时间增加,Al_a 含

量逐渐减小;随聚合时间增加,Al_b 的变化较复杂,B = 1.5 时 Al_b 含量逐渐增大,B = 2.0 时 Al_b 含量先增加后减小,B = 2.5 时 Al_b 含量也是先增加后减小,但变化幅度较小。在 B = 2.0、硅酸聚合时间为 145 min 时 Al_b 含量达到最大值;随聚合时间增加,在 B = 1.5、2.5 时 Al_c 含量逐渐增大,B = 2.0 时 Al_c 含量先减小后增大,当聚合时间为 145 min 时最小。

2.3 絮凝处理效果

上述絮凝剂废水处理结果表明(见表 3):随着 Al/Si 摩尔比的减小和碱化度的增加,PASC 的除浊率增大。当 B = 1.5 时,随着硅酸聚合度的增大,PASC 的除浊率逐渐增大;B = 2.0 和 2.5 时,随着硅酸聚合度的增大,PASC 的除浊率先增大后减小。在聚合时间为 145 min, B = 2.0 时除浊率最大。

3 分析与讨论

絮凝处理实验表明,在聚合氯化铝中引入聚硅酸后,絮凝效果得到改观。因为这时不再是铝盐单独起絮凝作用,而是聚硅酸与铝盐共同作用的结果。聚硅酸带负电荷、分子量高,在聚合过程中交联成网状,具有较大表面积。由于水中胶粒表面一般带负电荷,聚硅酸对水中胶粒只有吸附架桥和卷扫作用。在铝盐中引入适量聚硅酸,聚硅酸与铝水解聚合产物相互作用生成了聚合度更高的铝硅聚合物,使制得的 PASC 对水中胶粒既具有电中和作用又具有强烈的吸附架桥和卷扫网捕作用,从而表现出更好的除浊效能。PASC 中 Al_b 含量低于 PAC,而 Al_c 含量远大于 PAC,其絮凝作用机理以吸附—架桥和卷扫网捕作用为主,因此单纯用传统观念中 Al_b 含量的多少来判断絮凝剂的絮凝效果已不再适用,除浊率的高低与 Al_b 含量没有一一对应关系。高的聚硅酸含量有利于提高絮凝剂的吸附架桥能力,但过量又会降低絮凝剂的电中和能力,所以选择合适的 Al/Si 比,使絮凝剂充分发挥电中和、吸附架桥及卷扫作用,是获得具有良好絮凝效果的聚硅氯化铝絮凝剂的关键。

在铝盐中引入聚硅酸后,聚硅酸与碱化度、Al/Si 摩尔比对铝盐的水解聚合过程及形态分布的影响相互交叉,3 种因素共同作用使铝的形态变化不是单一的增加或减少,出现随 B 值的增大,Al_b 的变化趋势是先增加后减小,随聚合时间增加,B = 2.0 时 Al_b 含量先增加后减小。这是因为硅酸水溶液体系存在着复杂的聚合—胶凝过程:单体聚合形成颗粒—颗粒的生长—颗粒间相互连接成分支的链而后成网状形成凝胶。目前一致认为,硅酸聚合所导致的聚硅酸分子量的增加包含着—SiOH 基团的缩聚过程^[14](—SiOH + OHSi—SiOSi— + H₂O)。硅酸聚合过程中具有一种强烈的倾向,即所形成的聚合物具有最大量的硅氧硅键(—SiOSi—)以及最少量的未聚合的—SiOH 基团。因此,在硅酸聚合反应初期,—SiOH 基团之间迅速聚合形成环状结构,而后单体

继续与之结合,并将硅酸高分子聚合物连接成三维网状结构,这种结构内部继续聚合使得形成最为密实的结构并将—SiOH 基团保留在外边界,所以在 $B = 1.5$ 、 2.5 时,随聚合时间增加,Al_a 含量逐渐减小,Al_b 含量逐渐增大。然而不同聚合状态的硅酸与铝离子作用的情况也不同。单体硅酸及低聚合度的聚硅酸是最具有反应活性的形态,与单核羟基络合离子具有较强的络合(螯合)作用。随着硅酸聚合度的增加,聚硅酸中自由的硅羟基团(Si—OH)数减少,使得聚硅酸与铝离子及铝羟基络合离子的结合能力减弱,结果导致更多的铝离子及铝羟基络合离子游离出来,因此随聚合时间增加, $B = 1.5$ 时 Al_b 含量逐渐增大。

另一方面,在制备条件处于较低 B 值时,溶液的 pH 值较低,此时铝离子处于水解反应的初期,主要以单体、二聚体及低聚合度的羟基铝络合物形态存在^[15],因而聚硅酸与铝离子及铝离子的水解聚合产物间具有较强的络合(螯合)作用,且聚硅酸含量越高,这种影响作用就越大,即 Al/Si 摩尔比减少,Al_a 与 Al_b 含量逐渐减小,而 Al_c 含量则逐渐增加。随着 B 值的增大,溶液 pH 值升高,滴加的 OH⁻ 与聚硅酸竞争铝离子,和铝羟基络离子进一步作用生成各种多核铝的聚合羟基离子,使得其与聚硅酸的作用能力进一步下降,所以随 B 值的增大,Al_a 含量不断减小,Al_c 含量逐渐增加,Al_b 总的变化趋势是先增加后减小。

聚硅酸与碱化度、Al/Si 摩尔比 3 种因素共同作用的结果,使得当碱化度为 2.0、硅酸聚合时间为 145 min 时,Al_b 的含量达到最大,Al_c 含量较小,而这种条件下制备的 PASC 在絮凝实验中具有最佳的絮凝效果。

参考文献:

- [1] 孙剑辉,徐毅.聚硅酸盐类絮凝剂的研究进展[J].工业水处理,2000,20(3):4-7.
- [2] 宋永会,栾兆坤.新型聚铝硅复合絮凝剂的制备及性能研究[J].环境化学,1997,16(6):541-543.
- [3] 栾兆坤,宋永会.聚硅酸金属盐絮凝剂的制备和絮凝性能[J].环境化学,1997,16(5):534-539.
- [4] 常青,王武权,梁兆坤,等.聚合硅酸硫酸铝的制备,结构及性能研究[J].环境化学,1999,18(2):168-171.
- [5] 高宝玉,王占生,汤鸿霄.用流动电流技术研究聚硅氯化铝混凝剂的电动特性[J].中国环境科学,1999,19(6):522-525.
- [6] 刘温霞,隆言泉,王启常,等.聚合硅酸硫酸铝的铝形态及其水解稳定性[J].中国造纸学报,1999,14(1):64-68.
- [7] 高宝玉,王占生,汤鸿霄.聚硅氯化铝(PASC)混凝剂的颗粒大小及分子量分布[J].中国环境科学,1999,19(4):207-300.
- [8] 高宝玉,岳钦艳,王占生.聚硅氯化铝(PASC)的形态分布及转化规律 I-III[J].环境化学,2000,19(1):1-17.
- [9] 卢建行,刘维屏. Al-Ferron 络合比色动力学特征与聚合铝溶液形态[J].环境化学,1998,17(6):576-581.
- [10] 冯利,栾兆坤,汤鸿霄.铝的水解聚合形态分析方法的研究[J].环境化学,1993,12(4):373-378.
- [11] 栾兆坤,冯利,汤鸿霄.水解聚合铝溶液中形态分布的定量模拟研究[J].环境科学学报,1995,15(1):39-47.
- [12] 高宝玉,艾子萍,王淑仁.聚硅酸的絮凝性能及胶凝特性研究[J].山东大学学报,1993,28(4):482-487.
- [13] 艾子萍,高宝玉,王淑仁.聚硅酸溶胶和凝胶的电镜观察[J].环境化学,1994,13(2):119-122.
- [14] 戴安邦,江龙.硅酸及其盐的研究. I. 硅酸聚合的速度和机制[J].化学通报,1957(23):90-98.
- [15] 高宝玉,王占生,汤鸿霄.聚硅氯化铝混凝剂中 Al(III)水解-聚合历程及铝硅作用特性研究[J].环境科学学报,2000,20(2):151-155.

Effect of the Silicic Acid Polymerization Degree on the Coagulating Property of Polyaluminum Silicate Chloride

LIU Ying, ZHANG Dai-jun, LU Pei-li

(College of Resource & Environment Science, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: Polyaluminum silicate is a new type of inorganic macromolecular flocculants, which is developed as a complex product in recent years on the base of polyaluminum flocculant and polysilicic acid flocculant. Sodium silicate is diluted to the concentration of 3.0% SiO₂ with distilled water. The solution was adjusted to pH 4.5 with sulphate acid and kept at quiescency for different time to get polysilicic acid with different polymerization degrees. Using polysilicic acid prepared and aluminium chloride as materials, a series of polyaluminium silicate chlorides(PASC) with different basicities(B), Al/Si molar ratios and polymerization degree of silicic acid are prepared by copolymerization technique. The Al-Ferron timed complex colorimetric method is applied to characterize species distribution of PASC and to study its influence factors. The interaction between hydrolyzed aluminum species and polysilicic acid with different polymerization degrees in PASC is discussed. The flocculant prepared is applied to the treatment of commercial concrete wastewater. The turbidity removal of commercial concrete wastewater is up to 97% when a PASC, prepared with polysilicic acid of 145 min polymerization degree.

Key words: polyaluminum silicate chlorides (PASC); silicic acid polymerization degree; Al-Ferron timed complex colorimetric method; Al species distribution

(责任编辑 姚 飞)