

# 聚硅酸铝盐絮凝剂絮凝性能与机理研究\*

## Study on Flocculability and Mechanism of Polyaluminium Silicate Flocculent

曹长春 张兆林\*\* 张力 阮贵华  
Cao Changchun Zhang Zaolin Zhang Li Ruan Guihua

(桂林工学院资源与环境工程系 桂林市建干路1号 541004)  
(Dept. of Resources and Environmental Engineering, Guilin Institute of Technology, 12 Jiangnanlu, Guilin, Guangxi, 541004)

**摘要** 讨论不同 pH 值条件下合成的聚硅酸铝盐的絮凝特点, 不同硅氧基与铝离子摩尔比聚合而成的产物的絮凝行为。该聚合物在不同 pH 值的原水中其絮凝性能非常一致, 与相同浓度的简单无机铁、铝盐类相比, 具有用量少, 絮凝速度快, 沉淀分离彻底等优点, 并以此为基础, 定性分析了聚硅酸铝盐的絮凝性能、絮凝机理与该无机高分子的结构的关系。

**关键词** 聚硅酸铝盐 絮凝剂 絮凝性能 絮凝机理 无机高分子结构

中图法分类号 O 631.4

**Abstract** The flocculability of PSA (Polymer Silica Aluminium) formed in different pH values, the flocculent characteristics of PSA synthesized in varied Si-O/Al<sup>3+</sup> molar ratios are dealt with in this paper. The PAS is possessed of almost same properties of flocculent in raw water with different pH values, and have the advantages of less consumption, faster flocculation, more completely sedimentation separation than same concentration of simple inorganic iron or aluminium salts. Upon the base, the relation between property, mechanism of flocculence and its inorganic polymer structure of PAS is discovered qualitatively.

**Key words** poly aluminium silicate aluminium, flocculent, flocculability, flocculent mechanism, inorganic polymer structure

聚硅酸铝盐絮凝剂是一种无机高分子化合物, 它与传统的简单无机盐 (如硫酸铝、氯化铝、硫酸铁、氯化铁) 相比, 具有对原水质适应性强, 絮凝沉淀速度快, 对色度去除率高等优点<sup>[1]</sup>; 与有机高分子絮凝剂 (如聚丙烯酰胺) 相比, 则价格便宜, 原料易得, 处理后对水质无害, 絮体体积较紧密, 沉淀速度快, 脱水效率高。该絮凝剂可用于城市生活水处理和污水的除色去浊。鉴于它是一种新合成的絮凝剂, 故对不同条件下絮凝性能进行试验, 并对其絮凝机理作分析、探讨。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器及试验材料

SC55 实验搅拌器、日洪 H-STZ 浊度仪、PHS-

### 2C 型精密酸度计。

镍钳锅、马弗炉、花岗闪长岩粉末、高岭土、盐酸 (分析纯)、氢氧化钠 (分析纯) 等。

### 1.2 聚硅酸铝盐的制备方法

将花岗闪长岩粉研磨至 160 目, 取一定量于镍钳锅中, 加氢氧化钠于马弗炉中 600°C 熔融, 盐酸提取后, 将二氧化硅与其他组分分离, 制成二氧化硅盐酸溶液于一定 pH 值条件下聚合, 再加入一定浓度氯化铝化合, 得到聚硅酸铝盐无机高分子絮凝剂。

### 1.3 絮凝实验方法

实验用水样为自来水和高岭土配制的各种不同浊度的模拟样品, 不同 pH 值的原水可加入不等量的氢氧化钠溶液。聚硅酸铝盐的浓度难以定量, 以其聚合前的硅酸浓度 0.614 mol/L 为代表, 水样量为 1 000 mL, 实验成组进行, 搅拌速度和时间相同, 观察絮凝沉淀现象, 并测上清液的残留浊度。

1997-06-27 收稿, 1997-10-20 修回

\* 广西区教委科研项目 (编号: 1996403-85)

\*\* 桂林市自来水公司, 桂林市民主路 42 号, 541002 (Guilin Running Water Company, 42 Minzhulu, Guilin, Guangxi, 541002)

## 2 絮凝性能试验

### 2.1 不同 pH 值条件下聚硅酸铝盐的絮凝性能

浓度 0.614 mol/L 的硅酸钠溶液作为基本组分,在酸性条件下进行聚合,制备聚硅酸,所加试剂盐酸,稀释至浓度为 5 mol/L,在 1 批次 14 个烧杯试验中, No. 1~ No. 6 6 个试样由于酸度不够,导致硅酸钠溶液迅速形成胶冻(二氧化硅凝胶), No. 7 No. 8 No. 9 No. 10 4 个试样由于盐酸加入量较多,溶液的 pH 值小于零, No. 11 No. 12 No. 13 No. 14 4 个试样的盐酸加入量介于前两组之间,加入盐酸后,混合液 pH 值在 0~3 之间。对以上呈溶液态的聚硅酸与等摩尔比的氯化铝(0.14 mol/L)溶液混合,待均匀后即形成聚硅酸铝盐,然后对相同体积(1 000 mL),相同浓度(450 mol/L)的原水进行絮凝试验,结果见表 1

表 1 不同 pH 值条件下聚硅酸铝盐絮凝性能

Table 1 PAS flocculation property in different pH values

| 编号<br>No. | 试样聚合时 pH 值<br>pH value at flocculating | 絮凝后上清液浊度<br>Turbidity of supernatant liquid after flocculating (mg/L) |
|-----------|--|---|
| 7         | < 0                                    | 88  |
| 8         | < 0                                    | 94  |
| 9         | < 0                                    | 110   |
| 10        | < 0                                    | 100   |
| 11        | 2.78                                   | 10  |
| 12        | 2.02                                   | 22  |
| 13        | 1.82                                   | 20  |
| 14        | 0.92                                   | 16  |

絮凝试验在 SC556 实验搅拌器上进行,搅拌机转速 350 r/min,搅拌时间为 2 min, 2 min 后,都有絮体形成,但以 No. 11 号絮凝剂效果最佳, No. 7~ No. 10 4 个试样絮凝剂性能接近。本试验说明经历相同的合成步骤,但聚硅酸聚合时 pH 值不同,其形成的聚硅酸铝盐絮凝性能截然不同,聚硅酸聚合的最佳 pH 值在 0~3 之间。

### 2.2 聚硅酸铝盐在不同 pH 值原水中的絮凝性能

在前实验基础上,重新配制聚硅酸铝盐的溶液,其浓度以  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  的浓度为指标,取 0.61 mol/L,而  $\text{AlCl}_3$  与其相同,等体积反应。试验用原水浊度为 250 mg/L,通过往水中加 NaOH 和 HCl 来调节其 pH 值, pH 值为 2~12,原水体积各为 1 000 mL,在相同的搅拌速度(250 r/min)和搅拌时间(2 min),加入的絮凝剂为 1 mL 的条件下,取上清液测浊度,结果表明,上清液浊度非常接近,最高为 28,最低为 20,肉眼几乎看不出差别,絮体形成的顺序也很一致(表

2)。实验表明,该絮凝剂在原水的不同 pH 值下的絮凝性能非常稳定。简单无机盐在水溶液中起絮凝作用是通过阳离子的水解产物进行的,因而与原水的 pH 值有关,聚硅酸铝盐的铝离子在絮凝过程中不同于简单无机盐中铝、铁离子的行为。

表 2 聚硅酸铝盐在不同 pH 值的原水中的絮凝效果

Table 2 The flocculation effect of PAS in raw water with different pH value

| 编号<br>No. | 原水浊度<br>Turbidity of raw water (mg/L) | 原水 pH 值<br>pH value of raw water | 上清液浊度<br>Turbidity of supernatant liquid |
|-----------|---------------------------------------|----------------------------------|--|
| 1         | 252                                   | 2.10                             | 28                                       |
| 2         | 248                                   | 3.42                             | 24                                       |
| 3         | 253                                   | 5.48                             | 22                                       |
| 4         | 246                                   | 7.83                             | 20                                       |
| 5         | 250                                   | 9.80                             | 23                                       |
| 6         | 245                                   | 11.82                            | 20                                       |

### 2.3 不同铝离子配比的聚硅酸铝盐絮凝效果

聚硅酸铝盐是通过向已聚合的硅酸溶液中加入铝盐溶液形成的,硅酸聚合的过程,也即硅氧四面体在空间上的连接和伸展过程,由于  $\text{Al}^{3+}$  电价较高,对  $\text{Si-O}$  四面体的氧离子有静电作用,而成  $-\text{O}-\text{Si}-\text{Al}-\text{Si}-\text{O}$  的新型链状结构,而电荷又不平衡,于是对硅氧链产生静电斥力,这种作用机制导致硅氧链伸展得更开、更长,这对于电性中和、吸附架桥作用而言,都是有利的。实验通过相同原水浊度(160 mg/L),相同原水体积(1 000 mL),加入絮凝剂的体积也一样(1 mL),絮凝过程的搅拌转速 300 r/min,测试了  $\text{SiO}_2$  与  $\text{Al}^{3+}$  摩尔比不同的 6 个试样处理原水的结果(表 3)。

结果表明:  $\text{SiO}_2/\text{Al}$  的摩尔比在比较大的范围内变化,其絮凝性能比较稳定,但 3 价铝离子的比例太高或太低对絮凝性能都有大的影响,这间接反映了硅氧链与金属铝离子的空间构架是有一定的约束的。

表 3 不同硅—铝离子配比的絮凝效果

Table 3 The flocculation effect of PAS in various  $\text{SiO}_2/\text{Al}$  molar ratios

| 编号<br>No. | $\text{SiO}_2/\text{Al}$ 摩尔比<br>$\text{SiO}_2/\text{Al}$ molar ratios | 絮体形成效果<br>Formation of flocs | 上清液浊度<br>Turbidity of supernatant liquid (mg/L) |
|-----------|---|------------------------------|---|
| 1         | 5:1   | 小而稀 Small and scarce         | 80  |
| 2         | 4:1   | 大而密 Big and density          | 12  |
| 3         | 3:1   | 大而密 Big and density          | 13  |
| 4         | 2:1   | 大而密 Big and density          | 10  |
| 5         | 1:1   | 大而密 Big and density          | 12  |
| 6         | 1:2   | 小而稀 Small and scarce         | 75  |

### 2.4 聚硅酸铝盐与简单无机盐絮凝性能比较

城市生活水处理中使用较普遍的简单无机盐絮

凝剂有硫酸铝、氯化铝、氯化铁和硫酸铁,为了比较其絮凝性能,在 pH 值为 7.5,原水体积 1 000 mL,原水浊度 350 mg/L,搅拌转速 300 r/min 的相同条件下进行了絮凝对比试验,结果见表 4

表 4 聚硅酸铝盐与简单无机盐絮凝性能比较

Table 4 Comparison between PAS and simple inorganic salt in the flocculation property

| 絮凝剂种类<br>Type            | 投加量<br>Amount of addition<br>(0.614 mol/L) | 絮体出现时间<br>Time of flocs appearance<br>(min) | 上清液浊度<br>Turbidity of supernatant liquid (mg/L) |
|--------------------------|--|---|---|
| PSA                      | 1.0  | 1.5   | 20  |
| PSA                      | 1.0  | 1.5   | 18  |
| 硫酸铝<br>Aluminum sulfate  | 2.0  | 6   | 58  |
| 硫酸铁<br>Ferric sulfate    | 2.0  | 4   | 62  |
| 氯化铝<br>Aluminum chloride | 2.0  | 6.5   | 50  |
| 氯化铁<br>Iron chloride     | 2.0  | 3.5   | 48  |

实验表明:在条件相同的情况下,简单无机盐在投加量增加 1 倍时其絮凝时间比聚硅酸铝盐长,絮凝效果比聚硅酸铝盐差,上清液的浊度较高。此外,简单无机盐还对原水的 pH 值不同,而聚硅酸铝盐则有广泛的适应性,其絮凝效果非常接近,在低浊度和低温水处理中,聚硅酸铝盐更有其难以比拟的优点,且投入量不到简单盐类的一半。

### 3 聚硅酸铝盐絮凝机理分析

原水中的杂质有离子类、胶体类、悬浮物类及有机物类,对于离子类和有机物类,絮凝作用是几乎不起作用的,对较小胶体和悬浮物,则在絮凝剂作用下会产生明显的变化,即胶体杂质的脱稳和凝聚,直至相互碰撞形成较大的易沉淀分离的絮体。水处理中的絮凝现象比较复杂,其作用方式到目前为止,比较公认的有 3 种,即压缩胶体双电层电性中和、吸附架桥作用和沉淀卷扫<sup>[2]</sup>。压缩胶体双电层的反号离子是通过絮凝剂的简单阳离子进行的,而沉淀卷扫则是投加过量的絮凝剂产生的结果。聚硅酸铝盐是一种以聚硅酸为基本结构单元的无机高分子化合物,它在原水中的作用方式有以下 3 种可能性:

(1) 该絮凝剂投入水中后,铝离子即游离出来形成水合离子或多核羟基配合物,在水溶液中对负胶体起电性中和压缩双电层作用,使胶体脱稳后凝聚形成微小颗粒,这些脱稳粒子在链状聚硅酸的吸附架桥作用下迅速絮凝。

(2) 铝离子比较牢固地键合在聚硅酸链上,铝离子呈一定间距键合在硅氧链上,由于铝离子之间的同性静电斥力使硅氧链能伸展开来,这种情况与聚丙烯酰胺水解后部分酰胺基带负电荷产生的静电斥力使

高分子链得以充分伸展,吸附架桥作用得以充分发挥相似。从聚硅酸高分子的分子构型看,线状二氧化硅链上键合的铝离子比面状二氧化硅有利,呈线性伸展的三氧化硅链处于一种能量较高而不稳定的状态,作为絮凝剂而言是絮凝性能最佳的状态,随着时间的延长,该结构会自动调整,由线状结构转向面状结构最后呈架状结构,分子能量趋于较低,而絮凝活性亦丧失而呈胶冻状态。

实验结果表明,以上两种可能的机理应该是第二种比较符合实际。铝离子如果与聚硅酸键合较弱,则会很快进入溶液呈水合离子或多核羟基离子,原水中 pH 值决定絮凝剂水合离子存在形式,水合离子的存在形式决定絮凝效果,实验中原水中 pH 值从 2.0~11.0,其絮凝效果并无区别,这说明铝离子在絮凝过程中并没有以水合离子或多核羟基形式存在,而是在聚酸的链状结构上发挥作用。

实验 4 则从另一个方面说明相同摩尔浓度的聚硅酸铝盐与硫酸铝、氯化铝、硫酸铁、氯化铁相比,絮凝时间短,矾花大且密实,沉速快,在分子结构上具有简单无机盐类所没有的一些优点,即无机高分子链状结构,以吸附电性中和和架桥作用起絮凝作用。

实验 3 结果从某种程度上表达了聚硅酸铝盐分子结构上的信息,在铝离子与硅氧基的摩尔为 2:1、1:1、2:1、3:1、4:1 的实验中,可以看到 2:1 和 1:1: 这两组的絮凝效果相同,即絮凝时间长,矾花小而松散,而 1:1~1:4 组的絮凝效果相同或相似。为什么铝离子过多或过少其絮凝效果都不好呢?过多的铝离子与硅氧基结合,结构上要求趋向于较小而独立的分子团,形成封闭的形态,对水中胶体絮凝效果自然也要差一些,过少的铝离子与硅氧基结合,会使铝离子在硅氧链上相隔较远,使分子链展开的静电斥力较小,不利于硅氧基链的充分伸展,因其絮凝效能也差,只有当铝离子与硅氧基的摩尔比恰当,既不至于形成以铝离子核心的多核离子,又不至于形成硅氧基的包卷团状,才能最佳地发挥其吸附电性中和和架桥作用,使产生的絮体既快又大,沉淀分离彻底。

聚硅酸铝盐的絮凝活性与时间的关系也说明了其无机高分子结构的空构型,在聚硅酸铝盐合成后的 30 d 时间里,其絮凝性能无明显差别,但随着时间的增长,其絮凝性逐渐变差,直至最后变成凝胶体。表明了聚硅酸分子结构有一个从高能态趋向低能态,从线性伸展型演变到面状展开型直至架状封闭型的演化,这也符合分子结构的能量规则。

(下转第 124 页 Continue on page 124)

硅灰石、硫酸钙和石英。谱线中标有口符号的谱线为硫酸钙的谱线。随着浓度的增加,时间的增加,该谱线也越来越强。所以,对硅灰石的深加工处理必须要掌握好反应时间、酸性溶液的浓度以及它们之间的比例关系。控制好钙白粉中各物相的成分。否则,就可能破坏了硅灰石独特的晶体结构,从而起不到应用的效果

### 2.3 扫描电子显微镜分析

用肉眼观察,处理后的钙白粉颗粒度明显细于硅灰石粉,为此,在 KYKY扫描电子显微镜上观察硅灰石粉及钙白粉的显微结构。图 2是 200目的硅灰石粉放大 200倍的扫描电镜照片,200目的硅灰石粉粒度较大,看起来呈柱状,针形不明显。用该硅灰石粉进行超微细深加工处理,得到钙白粉 s-1, s-4, s-5, s-6, s-10的放大 1000倍的扫描电子显微镜照片如图 3所示。由图 2 图 3的比较,明显地看出,超微细处理后效果相当显著,粒度比原来未处理的 200目硅灰石降低了 10倍以上,而且针形非常明显,平均长径比达到 10:1 从图 3中 s-1, s-4, s-5, s-6, s-10的照片看,反应程度越强,则粒度越细,也越均匀,针形也越明显。因此,硅灰石的超微细深加工处理效果很好,处理后产品钙白粉颗粒细化,仍保持了硅灰石独特的针形、纤维状的显微结构,长径比达到 10:1~15:1

### 2.4 橡胶中填充剂的补强实验

用硅灰石和钙白粉 s-1 做了橡胶中填充剂的补

强实验,如表 3所示,结果发现,钙白粉作为填充剂,其工艺性能比硅灰石好,易混炼。钙白粉的扯断强力、300%定伸强度都比硅灰石高。由此可见,钙白粉作为橡胶的填充剂,其补强效果优于硅灰石,是一种比较理想的新型材料

表 3 硅灰石、钙白粉橡胶中补强实验

Table 3 The reinforcing strength of wollastonite and calcium white in rubber process

|                   | 扯断强力<br>Breaking strength<br>(M Pa) | 300% 定伸强度<br>300% stretching<br>strength (M Pa) |
|-------------------|-------------------------------------|---|
| 硅灰石 Wollastonite  | 15.7                                | 3.7   |
| 钙白粉 Calcium white | 16.9                                | 5.2   |

## 3 结论

经过超微细深加工处理后的硅灰石产品钙白粉,其白度、细度都大大地提高了,且仍保持了硅灰石独特的显微结构和晶体结构。这表明钙白粉是一种比较理想的新型材料。作为橡胶中的填充剂,其补强效果优于硅灰石。

### 参考文献

- 1 罗贞礼. 硅灰石的开发利用. 湖南化工, 1990, (4): 21~23.
- 2 肖泽贵编译. 国外硅灰石选矿简介. 非金属矿, 1982, (4): 53~55.
- 3 申庆余, 宋业文编译. 国内外硅灰石选矿现状. 吉林地质科学情报, 1983, (5): 16~21.

(责任编辑: 黎贞崇)

(上接第 118页 Continue from page 118)

## 4 结论

(1) 聚硅酸铝盐最佳聚合条件是 pH值 1~3, 硅氧基与铝离子的摩尔比在 1:1 到 4:1

(2) 聚硅酸铝盐在 pH值 2~11之间表明出相同的絮凝性能, 与传统的简单无机铁、铝盐相比, 具有用量少、絮凝快、沉淀分离彻底等特点

(3) 聚硅酸铝盐独特的絮凝性能是由它的硅氧基组成的高分子链决定的, 当含铝硅氧链呈线状展开时, 分子处于高能状态, 絮凝剂具有高活性, 当含铝硅氧链呈面状或空间架状时, 分子处于相对低能状态, 絮凝的活性也逐渐丧失。

### 致谢

本课题进行中得到联合办学单位桂林市自来水公司党委书记周玉林高级工程师和梁悦甫高级工程师的支持与帮助, 在此表示感谢。

### 参考文献

- 1 Katsuhiko hashimoto, Takao hasegawa, Xiao Chang Wang. 聚硅酸铝盐混凝剂混凝的物化性质. 见: 给水与废水处理国际会议论文集. 北京: 中国建筑工业出版社, 1994.
- 2 马青山等. 絮凝化学和絮凝剂. 北京: 中国环境科学出版社, 1988.

(责任编辑: 黎贞崇 邓大玉)