



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 89108931.4

[51]Int.Cl⁵

C01F 7/74

[45]授权公告日 1994 年 5 月 18 日

[24]颁证日 94.2.13

[21]申请号 89108931.4

[22]申请日 89.11.3

[30]优先权

[32]88.11.3 [33]US[31]266,854

[73]专利权人 汉迪化学品有限公司

地址 加拿大魁北克省

[72]发明人 迪特尔·哈斯 纳鲁·斯皮拉托斯

卡梅尔·若利科尔

C01F 7/56

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 齐增度

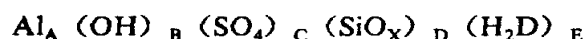
说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 聚合碱式硅硫酸铝

[57]摘要

一种具有以下平均组成的多核碱式硅硫酸铝复合物 (PASS)



其中

A 为 1.0;

B 的范围是从 0.75 至 2.0;

C 的范围是从 0.30 至 1.12

D 的范围是从 0.005 至 0.1

X 大于 2.0, 但小于或等于 4.0, 使得 $3 = B + 2C + 2D (X - 2)$;

E 当该产品是水溶液状态时大于 4。该复化合物可用于水处理和其他需要氢氧化铝凝胶系统的领域。

该复合物在水溶液中可长期贮存。

权利要求书

1.一种碱式多核羟基硅硫酸铝复合物的制备方法,该复合物具有如下化学式的平均组成:



其中

A 为 1.0;

B 为从 0.75 至 2.0;

C 为从 0.30 至 1.12;

D 为从 0.005 至 0.1;

X 大于 2.0 但小于或等于 4.0, 以便使

$3 = B + 2C + 2D(X - 2)$; 以及

当所述产品为水溶液形式时, E 大于 4; 所述复合物还可含有相对于 Al 多达 10% (摩尔) 附加的 Fe (III) 阳离子, 以及相对于硫酸根多达 10% (摩尔) 附加的 Cl⁻ 阴离子; 所述方法的特征在于包括使硫酸铝溶液同碱金属硅酸盐溶液和碱金属铝酸盐溶液在强剪切混合条件下反应并回收所要产品的步骤; 其中所述各溶液中任一种或多种可含有所述的附加阳离子或阴离子。

2. 根据权利要求 1 所述的复合物制备方法, 其特征在于该碱金属硅酸盐是硅酸钠, 该碱金属铝酸盐是铝酸钠。

3. 根据权利要求 1 所述的复合物制备方法, 其特征在于该碱金属硅酸盐溶液与该硫酸铝溶液在 10–20℃ 混合, 随后将碱金属铝酸盐溶液在 10–20℃ 加入该混合物中, 还在于所述的方法进一步包括在从环境温度到 90℃ 温度范围的蒸煮期。

4. 根据权利要求 3 所述的复合物制备方法, 其特征在于该碱金属硅酸盐是硅酸钠, 该碱金属铝酸盐是铝酸钠。

5. 根据权利要求 2 所述的复合物制备方法, 其特征在于所述碱式多核羟基硅硫酸铝溶液含有附加的氯阴离子, 从而使 C/A 之比在 0.30 至 1.12 范围。

6. 根据权利要求 1 至 5 之中任一个权利要求所述的复合物制备方法, 其特征在于控制所用各原料的比率使所制成的碱式多核羟基硅硫酸铝溶液的碱度根据公式 $B / 3A \times 100$ 来计算为 25–66%。

7. 根据权利要求 6 所述的复合物制备方法, 其特征在于所述碱度为 40%–60%。

8. 根据权利要求 1 至 5 之中任一个权利要求所

述的复合物制备方法, 其特征在于所述碱金属铝酸盐溶液和所述的硫酸铝/碱金属硅酸盐溶液最初是在强剪切混合条件下混合。

9. 根据权利要求 1 至 5 之中任一个权利要求所述复合物制备方法, 其特征在于控制所用的各原料的比率使所制成的碱式多核羟基硅硫酸铝是溶液形式, 并且其中含量以 Al_2O_3 形式按重量计为 7–10%。

10. 根据权利要求 1 所述的复合物制备方法, 其特征在于所述反应阶段是在强前切混合条件下进行的, 该条件提供超过 $1000 \cdot 1/\text{秒}$ 的速度梯度。

本发明涉及一系列新款的聚合碱式硅硫酸铝 (PASS) 及其制备工艺。这些产品用于若干工业部门, 例如水处理, 纸浆和造纸, 或任何可以应用从这样一种聚合物所产生出来的氢氧化铝凝胶系统的场合。

各种含铝化合物常用作污水处理厂的沉淀剂。使用最广的水处理化学药品之一就是硫酸铝, 在商业上大都称之为明矾 (这或许是错误的)。这些化合物在水的净化处理中专门用作絮凝和凝结剂。尽管明矾被广泛应用, 它还是存在一些缺点, 即它的低温性能不好, 它的高碱度要求和潜在的高浓度的残余可溶性铝化合物。

近来对碱式聚合硫酸铝的研制提供了一些产品, 这些产品克服了硫酸铝上述的大部分问题。然而, 当碱式聚合硫酸铝的应用有关的主要问题就是该溶液的稳定性。这种问题在于碱式聚合硫酸铝的水溶液在它形成后仅经短时间就逐渐形成金属盐的沉淀或者变浑浊或部分地胶凝。在出现这种情况时, 在大多数应用场合这些溶液常常可能不再能用或者效果很差。因此, 除非按某种方式使它们稳定, 否则碱式聚合硫酸铝溶液必须在制备后极短时间内使用。这显然是一种严重的缺陷, 因为大多数工业部门需要这样的化学药品, 即这种化学药品在长时间内是稳定的, 以便它们可以按照适当的数量加以贮存并且当需要时可以使用。

制备聚合硫酸铝溶液的传统方法通常是用氢氧化根部分中和硫酸铝的方法进行。这些氢氧化根来自石灰、苛性钠、纯碱、氢氧化铵或其他碱性物质, pH 值大约从 3.5 至 4.3, 典型的 pH 值为 3.8, 因

为氢氧化铝在 3.8pH 以下不沉淀。

也可以加入象磷酸盐或氯化物那样的稳定剂,以便部分地取代硫酸根,或者可以单独地加入诸如庚糖酸钠、柠檬酸、山梨糖醇、柠檬酸钠、酒石酸钠、葡萄糖酸钠以及类似的有机络合剂以稳定铝盐水溶液。在加拿大专利 1123306, 1203364, 1203664 和 1203665 中以及美国专利 4284611 和 4536384 中发表过这种稳定和中和技术。

当使用在已有技术中所述工艺时,人们常常会遇到一种重要的副产物损耗问题。象硫酸钙、硫酸钠和硫酸铵这样化合物浓度在 20%至 30% (按重量计) 将作为副产物而出现。损失的确切的百分比将取决于所生成溶液的碱度和所使用的碱性材料的种类。此外,当使用石灰作为碱性材料时还会出现混合和可能发生过滤问题。最后,当硫酸钠作为一种副产物形成时,还可能出现结晶问题。

在 1975 年 7 月出版的英国专利 UK1399598 中公开了另一种制造一种完全溶解于盐酸的复合碱式金属铝硅酸盐材料。当这种方法也使用强剪切混合时,这种工艺和产物就与本发明不同,仅在于两个组分,即碱性硅酸钠和酸性硫酸铝被混合(第 1 页第 59 行到第 62 行),这是在高度稀释的情况下,(第 2 页第 35 行至第 37 行)进行,以便形成一种稳定的分散状态而不是溶液(第 2 页第 82 行至第 84 行),这最好是在将这种产物注入待处理水之前制备(第 3 页,第 97 行到 107 行)。

在贮存象聚合硫酸铝这样的铝基产物时所碰的最重要的问题之一就是在制备所要求的产物后的 2 至 30 天内有相当数量的氢氧化铝沉淀,不管它是加了稳定剂还是没有加。尽管导致氢氧化铝沉淀的水解率是随制备的方法和温度以及稳定剂的选择而变化,但是在大多数情况下这是主要问题。

因此,人们非常希望得到一种适于作水处理剂并能长期保存而不会出现明显的效能损耗的铝基产物。

根据本发明提供了一种碱式多核羟基硅硫酸铝复合物(PASS),具有如下平均组成:

$Al_A(OH)_B(SO_4)_C(SiO_x)_D(H_2O)_E$ 其中

A 为 1.0;

B 为从 0.75 至 2.0;

C 为从 0.30 至 1.12;

D 为从 0.005 至 0.1;

X 大于 2.0 但小于或等于 4.0,以便 $3 = B + 2C + 2D(X - 2)$; 以及当产品为水溶液状态时 E 大于 4。

这种复合物的水溶液状态的碱度通常分布在 25—66% 的范围内,更常见的是在 40—60% 的范围内。

另外,在本发明的范围之内,还包括本发明复合物(PASS)的制备工艺方法。这种方法包括使硫酸铝与碱金属硅酸盐和碱金属铝酸盐在水溶液中并在强烈剪切混合条件下相互反应以及回收所要求的这种产品。进一步讲,本发明还包括按照使悬浮或溶解的固体在一种水溶液系统中或絮凝或凝集或沉淀的方法使用这种产品。

本发明的方法生产 PASS 产品,该产品具有增强的稳定性,还具有当所要处理的水具有接近室温的温度时相当于硫酸铝的性能以及当所要处理的水的温度低于或等于 16℃ 时可以代替硫酸铝的性能。

由于以下的说明,本发明的各种实施例会变得更加清楚。

在一种情况下,本发明涉及稳定的聚合碱式硅硫酸铝的水溶液。这些水溶液具有代表性的用途是作为絮凝剂、混合剂、脱水剂和凝集剂辅助物。本发明的产物的絮凝性能在被处理的水温为 16℃ 或更低时可以代替硫酸铝,而在水温高于 16℃ 时在绝大多数情况则相当于硫酸铝。

人们业已发现, PASS 特别适用对含水的植物和植物汁液,例如会有可用水沥滤出蔗糖的甜菜汁,进行脱水处理。通常,剩余的浆液通过加压脱水、干燥并用作动物饲料。在过去,在加压之前硫酸铝被喷到了沥滤出的甜菜浆上,以便在干燥阶段之前获得一种含水量低的产品。本发明的 PASS 产品当按照这种方法使用时,可以得更干燥的加压浆液,并且因此使得干燥阶段缩短或更经济。

产品

在本发明范围内所希望获得的这种新颖的产品(PASS)具有以下平均组成:

$Al_A(OH)_B(SO_4)_C(SiO_x)_D(H_2O)_E$

其中

A 为 1.0;

B 是从 0.75 至 2.0,最好是从 1.2 到 1.8;

5

C 是从 0.30 至 1.12 最好是 0.53 到 0.90;

D 是从 0.005 至 0.1, 最好是 0.033 到 0.070;

X 大于 2.0 但小于或等于 4.0;

最好是小于或等于 3.0, 以便使 $3 = B + 2C + 2D(X - 2)$;

E 当产品呈水溶液时大于 4;

本发明的产品与其他按已有技术制备的聚合铝产品的区别特征在于存在一种与该聚合物键合的硅酸盐成分。这些硅酸盐在该产品胜过其他现存的聚合硫酸铝化合物的得已改进的稳定性中起着重要作用。

人们应该注意到, 在本发明的范围内所包括的那产品应该考虑到少量的和重要的添加剂, 其分布范围按硫酸盐计, 或按其他的阴离子, 例如磷酸盐、氯化物、醋酸盐、硼酸盐、碳酸盐或其他有机酸或无机酸盐来计算, 从微量到 10% (按 mol 计), 以碱式铝硅酸盐复合物的形式存在。

更进一步讲, 这种产品还可能含有少量的和重要的其他成分, 其分布范围按铝计, 从微量到 10% (按 mol 计) 如果这种产品是用铝土矿制备的话, 明矾中还会有铁, 所含的其他阳离子, 无论是无意识的或者其他原因, 还包括镁、钙、锌和锆。然而, 还要说一说, 如前所述键接到聚合硫酸铝成分上的硅酸盐成分也是一种被考虑到本发明范围内的产品, 但是象上述那些阳离子也被包括在本发明的复合物之中。

工艺

本发明的产品是按照一种一步法的新颖的方法制备的, 按这种方法中, 硫酸铝、碱金属硅酸盐和碱金属铝酸盐在水溶液中并且在强剪切混合条件下一起反应, 以便生成所要求的产品。强烈剪切混合在技术中是众所周知的。流体剪切率的基本定义是速度梯度, dv/dy , 它具有时间倒数的单位 $[ft/(sec)(ft) = (Sec^{-1})]$ 。见 J.Y.Olds 著, Fluid Mixing Technology, pub.McGraw-Hill, publications Co, page 24 (1983)。标准的强剪切混合条件可以通过使用一台 Waring 掺和机来获得, 这种掺和机可以达到超过 1000 1/秒的速度梯度。(例如见 T.R.Camp, Floc Volume Concentration, Jour.AWWA, 68: 656-673 (1968)。因此, 用具有超过 10001/秒的速度梯度这一特征的混合条件在该文献中被称为强剪切混合条件。如果低于

6

1000 1/秒速度梯度可以用于低于环境温度的条件, 最好是使用 3000 1/秒或更高的速度梯度, 因为在这些速度下更容易保持混合器或均化器的速度。

业已发现, 所述强剪切混合是该方法的重要组成部分。当希望不受任何专门理论的约束时, 我们建议强剪切混合提供了两种重要的功能。首先, 它使得反应物瞬时高度稀释, 特别是在把碱金属的铝酸盐溶解液注入其他反应物时。这对于避免碱金属的铝酸盐的局部过剩浓度是必须的, 因为即使是与铝相关的极小的局部过剩浓度也会导致形成和出现固体胶体颗粒。其次, 这种强剪切混合提供了将任何胶体小颗粒分裂为高度分散而又不附聚的形式所必须的力。

实际上, 强剪切混合最好是足以产生一种活性胶体以及产生一种完全透明的碱式聚合硫酸铝溶液。

a、原材料

如上所述, 所需要的基本原材料是硫酸铝、碱金属硅酸盐, 还包括碱金属铝酸盐。关于碱金属硅酸盐, 任何合适的碱金属硅酸盐应用都可以考虑, 尽管在本发明的情况下, 最好使用硅酸钠, 关于碱金属铝酸盐, 同样任何适当的来源碱金属铝酸盐都可以预见, 尽管铝酸钠是最适用的产品。在本发明的这个优选的实施例中, 使用根据 Layer and Khan 的专利 US 4252735 或被转让与本发明相同受让人的相当资料制备的碱金属铝酸盐, 具体说就是铝酸钠的稳定的溶液是有利的。根据这一专利, 稳定的碱金属铝酸盐最好是按以下方式制备, 即将被水合的氧化铝和碱金属氢氧化物溶解于足够的水溶液介质中以生成一种含有至少 30% 的溶解固体 (按重量计)。然后使被溶解固体反应, 通常在存在催化剂条件下, 至少 0.02% (按重量计) 的低聚物或单体表面活性剂, 它们含有可以与所产生的铝酸盐进行化学键接的基团。通过使用这种制备方法, 通过将水溶性表面活性剂掺入铝酸盐来稳定, 增加了这种产品的贮存期。

至于各种原材料的浓度, 硫酸铝溶液的浓度范围按重量份数计为 5600 至 8800 (最好是 5666 至 8719), 硅酸钠溶液的浓度范围按重量份数计一般为 15 至 400 (最好是 17 至 355), 而铝酸钠溶液的浓度范围按重量份数计可以是 600 至 1800 (最

好是 639 至 1704，其中硫酸铝溶液相当于含有 28% 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ，硅酸钠相当于含有 28.7% SiO_2 和铝酸钠含有相当于含有 24.0% 的 Al_2O_3 以及 6% 的游离 NaOH 。这些浓度是指一般可从市场上买到的这些化学物质的固体制备物的浓度。然而，应该弄明白的是通过对稀释所使用的水的数量加以必要的调节，其他的浓度也可以成功地加以使用。

b. 反应条件。

本发明的产品是在强剪切混合下制备的，以便按照一种简单的和方便的 1 步法获得高当量的 Al_2O_3 含量和透明的最终产物。

在一个优选的实施例中，将包含在 900 至 2000 份（最好是 983 至 1967 份）的外加水中的 100 至 300 份（最好是 118 至 236 份）的液体硅酸钠加到 6100 至 7700 份（最好是 6154 至 7620 份）的硫酸铝溶液中，其中硅酸钠在稀释前相当于含有 28.7% 的 SiO_2 ，并且 SiO_2 与 Na_2O 之比为 3.22 : 1.0，硫酸铝相当于含有 28% 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 。然后，将混合物的温度冷却到 10 到 20℃ 并且在强剪切混合条件下产生大于 1000 1/秒的速度梯度，将包含在 1200 至 1900（最好是 1244 至 1867）份外加水中的 1000 至 1600（最好是 1022 至 1534）份铝酸钠在一个从 1/2 至 3/4 小时的时间内缓慢地加入。该铝酸钠在稀释前最好是相当于含有大约 24.0% 的 Al_2O_3 。然后最后的混合物可以保持在 10 至 20℃ 的温度下，1/2 至 3/4 小时。制备物保持在从环境温度到最高 90℃ 温度之间的一个温度下，直到它变得透明为止。在这一反应中包含一个时间—温度关系曲线，这一反应可以称之为煮解，目的是生成透明溶液。在较低的煮解温度下为获得一透明溶液需要较长的煮解时间。当在较高煮解温度，需要较短的煮解时间然而业已发现这种制备物的长贮存期还要受煮解温度的影响，结果在煮解温度越高贮存期越短。在混合物变透明后，产物就可以加以冷却和贮存，直到使用。

用这种方法所获得的产物是透明的或微浑浊的容易过滤的产物。使用强剪切混合器或均化器使得能形成活性的、微粒分散的高固体含量的胶体，并最后产生透明的含有相当于 7—10% 的 Al_2O_3 液体产物。这些参数在 1988 年 10 月 25 日提出的美国专利申请 S.N.262320（发明人为 Dieter Haase and

Nelu SPirators）有叙述。由于硅酸盐被掺入聚合物中，人们可以期望至少贮存三个月产品的稳定性不会有重大损失。产品的贮存温度应该在 20 至 25℃ 的范围内，或者为延长贮存期，最好更低。更进一步讲，在最终产物中缺少硅酸盐使得产生一种溶液，这种溶液在制备后早在 2 至 3 周就出现氢氧化铝沉淀信号三个月后，溶液出现大量沉淀，这表示液体成分含有的活性铝有明显的损失。

本发明的产品的另一个重要优点是它的碱性比明矾更强。由于这种性质，被处理过的水在各种情况下都将显示出较强的碱性。这一明显的优点减少了校正流出饮用水 pH 值的需要，并且有助于防止流体管道的腐蚀。

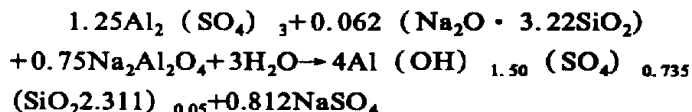
参考以下例子，本发明将更容易得以说明。这决非打算通过这些例子来限制保护范围。在下述例子中，稀释因素仅仅是说明性的，而不意味着限定。

例 1

制备聚合碱式硅硫酸铝 (PASS)

将 700 份相当于含有 28% 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的液体明矾加入带套层的一升烧瓶中。其次中加入 18.4 份相当于含有 28.7% SiO_2 ，而 SiO_2 与 Na_2O 之比为 3.22 : 1，并包含在 75 份外加水中的硅酸钠。混合物被冷却至大约 15℃，并且在强剪地混合条件下将 129 份相当于含有 24.0% Al_2O_3 、包括在 157 份水中的液态铝酸钠在半小时内缓缓加入。胶体混合物在 15℃ 下保持半小时，接着在两个多小时温度缓慢地上升至 65℃。在 65℃ 下保持 1 个半小时，直到混合物变得透明，然后加以冷却。

当产生 50% 碱度的溶液时（在该溶液中 $B = 1.5$ ， $D = 0.05$ ， $X = 2.311$ ），人们推测发生以下反应：



最终产物的物理的和化学的特性如下：

颜色：	无色
外观：	轻微浑浊液体
pH：	3.7
比重：	1.28
等效 Al_2O_3 浓度：	8.3%（由于蒸发损失比

理论值有小的增长)

碱度: 50%
 硫酸钠: 5.7%

例 2

用 100 份水中的 24 份硅酸钠重复例 1 的步骤, 以便得到一种最终等效 Al_2O_3 浓度为 7.5% 和 D 值为 0.065。所得产物具有下列物理和化学性质:

颜色: 无色
 外观: 轻微浑浊液体
 pH: 3.7
 比重: 1.21
 相当于 Al_2O_3 浓度: 7.5%
 碱度: 50%
 硫酸钠: 5.2%

例 3

这是一个该产品的工业规模的制备的例子。

将 5377Kg 的液体明矾加入带有冷却套和每分钟 120 转的搅拌器的 2000 加仑美国不锈钢反应器中。然后将该液体冷却至 18°C , 在此期间制备 133Kg 硅酸钠 (相当于含有 28.7% 的 SiO_2 并且 SiO_2 与 Na_2O 之比为 3.22:1.0) 和 554Kg 水的混合物。然后在 15 分钟内将这种混合物加入明矾中, 同时混合。在连续通冷却水条件下温度由 18°C 上升到 19°C 。在加入硅酸盐半小时后, 混合物通过一根 3 英寸的管道由底部回流到顶部, 一台具有最大速度梯度为 199200 $1/\text{秒}$ 的 6 英寸 Gifford-Wood Tandem 剪切均化器与上述管道相连接。这台设备是由美国 Greerco Corporation, Hudson, New Hampshire 03051 制造的。然后, 将预先制备的 848Kg 铝酸钠 (相当于含有 24% 的 Al_2O_3) 和 1032Kg 水的混合物注入到在 3 英寸管道中循环的明矾/硅酸盐中, 该管道在均化器进口之前约为 6 英寸。将总共 1880Kg 稀的铝酸钠在 1 个小时内加进去, 在不冷却的条件下温度从 19°C 上升到 30°C 。然后, 让均化器在另外加的 1 $1/2$ 小时和 30°C 下, 循环始终保持同时的罐内混合, 在这段时间之后的一小时内在 30°C 下只使用罐内搅拌器。回收率是 100% (7944Kg), 该产物具有如下物理和化学性质。

颜色: 无色
 外观: 轻微浑浊液体

浊度: 38N.T.U
 pH: 3.77
 比重: 1.28
 Al_2O_3 : 8.1%
 碱度: 47.2%
 硫酸钠: 5.2%

例 4 和 5

论证其他的阳离子和阴离子也可以掺入产品。

进行这些实验是为了论证在该产品中铁可以代替一些铝而氯化物可以代替一些硫酸盐而不影响该产品溶液的所要求的絮凝性能。

在例 4 中, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 中的 5% (以 molar 计) 的铝可以用等当量的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 来代替。在例 5 中, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 中的 5% (以 molar 计) 的硫酸盐可以用等当量的氯化物, 例如 AlCl_3 来代替。在这两个例子是通过在 67200 $1/\text{秒}$ 的速度梯度和 $18-19^\circ\text{C}$ 下进行混合来制备该产品的。在冷却后该溶液在一个小时内被加热到 $62-68^\circ\text{C}$, 然后冷却。将这些产品的性质加以归纳并与例 3 的用硅硫酸铝制备的 PASS 性质在下表中加以比较: (表见文后)

例 6 和例 7

为了确定能够制备该产品的最小剪切率 (速度梯度)。

利用实验室设备进行一系列试验以确定可以生产这种工艺的产品的最小剪切率或速度梯度。通过早些时候的一系列试验已经确定可允许的最小速度梯度与被混合的溶液的温度直接有关, 温度越低, 能够产生令人满意的凝胶的速度梯度或剪切率就越低。

实验室试验是利用 Greerco Corporation of Hudson, New Hampshire 03051USA 制造的 Model 1-L 型的 Gifford-Wood 实验室均化器进行的。根据制造商的技术文献, 这种机器可以在各种转速下工作, 最大转速为每分钟 7500 转。在每分钟 7500 转的转速下其叶片的边缘线速度为每秒 56 英尺, 而透平叶片和定子凹面之间的间隙为 0.01 英寸。因此, 在 7500 转/分的转速下所给出的速度梯度就是 (叶片周边线速度英尺/秒 $\times 12$ 英寸/英尺) / 0.01 英寸间隙 = 67, 200 $1/\text{秒}$ 。

在这些试验中, 使用了例 3 反应物的相同的有关比例。就在透平叶片的下面注入铝酸钠溶液。

在例 6 中, 被混合的溶液的温度是 12-13℃, 混合是在 1200 转/分的速度下进行的, 这给出了一个计算出的速度梯度 10752 1/秒。混合后, 该产物溶液被加热到 68℃, 然后冷却。该产物溶液具有令人满意的透明度; 没有见到固体。该溶液在 4 天后也没有出现沉淀, 并且显示出与在例 3 中所制备的材料相当的絮凝性。

在例 7 中, 被混合的溶液的温度被降低至 5℃, 并且混合是在 450 转/分的转速下进行的, 这给出了计算出的速度梯度 4032 1/秒。在混合后, 该产品被加热到 68℃, 然后冷却。该溶液具有令人满意的透明度并且没有见到固体。该溶液在 4 天后也没有出现可见的固体, 并且产生与在例 3 中所制备的材料相当的絮凝性能。

这些试验表明, 例 7 的低达 4032 1/秒的速度梯度提供了相当于分别在例 3 和例 6 中的速度梯度 199, 200 1/秒和 10752 1/秒所制备的产品。进一步讲, 在低于环境温度, 例如 5℃下的混合可以补偿所使用的较低的速度梯度。象 1000 1/秒这样低的速度梯度也是可行的, 但是为了更容易地保持混合器或均化器的速度, 最好是采用 3000 1/秒或更大的速度梯度。

关于硅酸盐掺入聚合物的证据。

本发明的一个重要方面就是将硅酸盐类结合到聚合物上。我们给出了三个独立的方法, 在这些方法中, 证实了上述这一点。

(1) 物理迹象

人们发现, 在该产品形成之前 (如在上面的例子中) 将硅酸盐加入明矾产生了一种透明的可过滤的产物, 而在相同的条件下将硅酸盐加入已经制好的碱性明矾聚合物中, 产生一种含有硅胶的浑浊的不能过滤的混合物。

(2) 测定“絮凝物”中硅含量的步骤

A、聚合硅硫酸铝的水解

将 10ml 聚合硅硫酸铝 (或聚合硫酸铝) 浓物在 200 转/分的搅拌下加入 1 升 20℃ 自来水 (pH 用 NaOH 调到 7.5) 中。搅拌持续 1 分钟, 在这个过程中形成大量絮凝物; 使后者沉降 15 分钟并用 1μm 微孔过滤器过滤。滤饼加以回收并在 150℃ 的真空条件下干燥一夜。

B、硅含量的分析

在干燥的絮凝物滤饼中的硅含量的分析是利用

一台 KEVEX 光谱仪通过在硅的 K 线上用 X 光荧光法完成的。

校正所使用的标准物是含有明矾 (99% 按重量计) 和硅酸钠 (1%) 的粉末混合物。

我们发现最终的 Al/Si 比是:

对于聚合硫酸铝 (不含硅) 为 1.0 : 0.009;

对于聚合硅硫酸铝 (含硅产品) 为 1.0 : 0.10,

(聚合硫酸铝中所发现的硅含量是由于明矾中的微量硅和自来水中的硅酸盐所致。)

(3)、硅酸盐掺入聚合硫酸铝 (聚合硅硫酸铝) 复合物的证据。

为了证明在工艺中加入到聚合硫酸铝复合物中的硅酸盐类似产生的聚合硅硫酸铝是掺入聚合物中而不是被分散在溶液中或被吸收进聚合物, 按如下所述完成以下试验。

这些试验的目的是为了估价由于稀的聚合硅硫酸铝和聚合硫酸铝的水解所产生的絮凝物的表现电荷 (Z-电位)。

以下系统受到检验:

A、含有“工艺中”所加的硅酸盐的聚合硅硫酸铝;

B、不含硅酸盐的聚合硫酸铝;

C、按照与以上“A”中相同的 Al/Si 之比加入稀的絮凝物中的含硅酸盐聚合硫酸铝。

所遵循的步骤可以归纳如下:

A、制备具有例 2 所给组成的含硅酸盐的聚合硅硫酸铝, 并且将一份试样稀释 (0.20ml 稀释为 1000ml) 以及在高速搅拌 (300 转/分) 下形成一种絮凝物, 搅拌一分钟后, 将样品转移到一个 Z 电位测定装置 (Malvern Zetasizer) 中以测定所述絮凝物的 Z 电位数值以及它在 20 至 30 分钟的时间内随时间的变化。

B、使用如“A”中所制备的不含硅酸盐的聚合硫酸铝样品重复以上“A”的步骤。

C、重复以上“B”中所述试验 (不含硅酸盐的聚合硫酸铝), 并且在稀释后和絮凝物开始形成前立即加入硅酸盐。

注意到以下观测结果:

1、在一分钟之内, Z 电位读数是稳定的并且在 30 分钟时间内实际上保持恒定。

2、得到 Z 电位值是:

a) 含有工艺中掺入的硅酸盐的聚合硫酸铝为 12mv (正);

b) 不含硅酸盐的聚合硫酸铝为 11mv (正);

c) 在稀释后加入的含硅酸盐聚合硫酸铝为 -1mv (负)。

Z 电位测定结果确定无疑地表示在聚合硫酸铝复合物的稀释溶液中加入硅酸盐类导致产生具有零或轻微负 Z 电位的絮凝物出现。这与导致产生正电荷絮凝物 (+12mv) 的“工艺中”加入硅酸盐的情况完全不同。

还有, 含有工艺中加入的硅酸盐的制成的聚合硫酸铝导致产生具有 Z 电位的絮凝物, 这与用聚合硫酸铝 (不含硅酸盐) 复合物所形成的絮凝物几乎完全相同。这一观察结果证实硅酸盐类一定要嵌入聚合铝盐类中。

特性试验 1

将根据例 2 所制备的 PASS 复合物相对于明矾在以渥太华河取来的温暖的和冷的水样中进行试验。第一样品系列被冷却 8℃ 并用含 3 和 8ppm Al_2O_3 的明矾和例 2 的产品进行试验。结果如表 I 和表 II 所示。(见表 I、II)

如人们可见到的那样, 使用例 2 的产品是示出比明矾有显著的改善, 特别是在具有高初始浊度和低碱度的冷水中。该结果还表明在 5PPm Al_2O_3 的最低浊度 2.3NTU 下明矾不能有效地发挥作用。在这些条件下, 利用本发明的产品所获得的结果比可接受的水平更好。例 2 的产品表明在 5PPm Al_2O_3 时浊度为 0.8NTU 并且该浊度在 Al_2O_3 的量上升到 7PPm 时连续减少至 0.51NTU。

在处理冷的、低碱度水时使用明矾的一个典型的问题就是硫酸铝不能完全水解为氢氧化铝, 因此就需要大剂量。明矾往往作为可溶性硫酸铝进入到饮水中。因而, 为补偿明矾的缓慢的水解率, 活性硅胶处理通常与明矾一起, 这种情况可以减少或完全消除。在使用例 2 的产品的情况下, 硅胶已经包含在聚合物中, 它的水解率和絮凝物的大小对于防止可溶性铝化合物进入处理过的饮水水源中将是相当充分的。

性能试验 2

第 2 个系列的试验使用 St. Lawrence 河水在 25℃ 的温度下完成的, 试验是使用含 Al_2O_3 为 3 至 8PPm 的明矾和例 2 的 PASS 化合物。结果归纳在

表 III 和 IV 中。(见表 III、IV)

人们可以看到, 对于给定剂量的 Al_2O_3 , 就最后浊度测量值而言, 明矾比例 2 的 PASS 产品稍微更有效。最后浊度测量值比较低这是由于待处理的水碱性较大 (50mg/L $CaCO_3$), 并且这有利于明矾水解更迅速。然而, 通过将例 2 的 PASS 产品的碱性减少到 40% 到 45% 之间就可能克服这些困难。

性能试验 3

用根据例 2 制备的复合物对照明矾在从英国 Buckinghamshire 的 Alderbourne 河取来的温暖的和冷的水进行试验。这种水的凝聚试验在环境温度 (大约 15℃) 和 5℃ 下进行。明矾含有相当于 8% 的 Al_2O_3 由 Widnes (英国) 的 Alunina Company, LED 提供。

明矾的储备溶液每天按照 1000mg/L (相当于 Al) 制备, 在使用之前 PASS 也直接被稀释到相同的含铝当量浓度。

未处理水具有如下特性:

硬度	-230mg/L $CaCO_3$
碱度	-150mg/L $CaCO_3$
pH	-6.9
浊度	-5.9NTU
颜色	-20℃H
铝	-30μg/L
铁	-90μg/L

所述水是硬水, 浊度低但是显著着色。这种水在取样后 24 小时内使用。

瓶试验按以下方式进行。

将 1 升未处理水加入高型烧杯中, 将上述水以 200 转/分转速迅速搅拌, 并加入所需要的一份储备溶液。一分钟后, 将搅拌速度调到 20 转/分并且开始对照一曲线记录絮凝物尺寸, 并按 5 分钟间隔进行。15 分钟后停止搅拌, 让烧杯内的内含物沉降 15 分钟。在这一过程的末尾将大约 200ml 上层清液轻轻倒出来, 其中的一部分通过 Whatman GF/C 级微纤维过滤器过滤, 对未过滤的和过滤的水进行以下测量:

- 浊度, 使用浊度计;
- 颜色, 使用比色计;
- pH, 使用酸度计;
- 铝, 使用分光光度法。

结果给出如下。

所使用的凝聚剂的剂量相当于 4mg/L 。(表见文后)

* 絮凝物尺寸 (mm)

A = 0.03—0.5

B = 0.5—0.75

C = 0.75—1.0

D = 1.0—1.5

E = 1.5—2.25

在这些试验中, 使用相当于 4mgAl/L 的浓度, PASS 显示出:

——在未过滤水中浊度比明矾低, 而在过滤的水中浊度相当于明矾的浊度;

——与矾相比颜色浅或相当;

——共同体 (EC) 残余 Al 的最大允许浓度是 $100\mu\text{g/L}$; PASS 的残余 Al 浓度在过滤水中明显低于明矾, 比 EC 的最大允许值更低。

性能试验 4

在“白水” (White water) 处理中 PASS 的应用

该产品可以有利地用来在处理从造纸厂中流出的“白水”中取代明矾, “白水”实质上是悬浮体和加到造纸机的毛毡和筛板上的造纸配料的液体。就典型例子说, 这种废水含有 2.5% 至 2.8% 的木纤维、低于 1% 的松香, 还有悬浮的膨润土和少量的硫酸钠以及水溶性的聚丙烯酰胺。

在白水可以按照一种周围环境可接受的方法加以处理之前, 必须将它加以处理以除去大部分悬浮的和有色的物质。通常是利用明矾絮凝和凝结那些悬浮物质。本发明的产品 PASS 可以用来代替明矾。使用 PASS 后, 悬浮物的沉降速率和上层澄清液体的透明度都优于使用明矾所得到的。

实例

在 20°C 的温度下对以上所述组成的白水进行试验 A 和 D。使用 4 种不同的 PASS 浓度, 分别相当于含 Al_2O_3 83.166 和 249PPm, 与在浓度相当于含 Al_2O_3 166PPm 的明矾作比较。试验在 1 升的有刻度的玻璃量筒中进行, 所述水在高速下搅拌 10 分钟, 加入指定剂量的絮凝剂并且持续进行 3 分钟高速搅拌。以 20 转/分速度搅动 10 分钟, 接下去以 10 转/分速度搅动 10 分钟。以上过程完成后使悬浮物沉降。观测沉降率, 被沉降固体和

该液体的透明度。结果归纳如下: (表见文后)

这些试验表明, 使用明矾所产生的絮凝物在初始搅拌阶段比使用 PASS 要大, 而在沉降阶段, 使用 PASS 产生了更大体积的上层澄清透明液体以及更稠密的沉降固体。在两小时试验末尾, 用 PASS 处理悬浮物给出了清洁透明的水, 而使用明矾所给出的颜色深而且不透明的水。为了获得可接受质量的沉降固体和上层澄清液, 按相当于 Al_2O_3 的量计, 所需要的 PASS 的剂量比明矾要少。

性能试验 5, 在纸的生产中用 PASS

使用 PASS 有利地代替造纸用明矾 (硫酸铝), 目的在于通过凝结和 / 或絮凝来保留酸性的胶化的造纸配料或悬浮物。造纸配料由软木纤维和硬木纤维、粘土填充剂、松香胶和随意所选的一助留剂, 例如阳离子聚丙烯酰胺混合物组成。这些试验证明, 用 PASS 代替明矾改善了单程保留率, 超过基本比率 10%, 超过使用明矾所观测到的比率 5%。

下面的例子描述为证实这些发现所进行的实验室试验。

实例

在造纸机械中普遍采用的悬浮环境和混合或剪切条件可以在实验室中利用动态排水缸 [Dynamic Drainage Jar (DDJ)] 加以模拟

在一实验室规模的 Valley 打浆机 (H.E.Messinger Ltd. 生产) 用 70:30 的磨成浆的硬木 (Portucel) 和软木 (Stora) 的混合物制备碱性纸浆料并搅打至 33° Schopper Reigler。

碱性配料含有 c 级瓷土 (英国瓷土) 10% (纤维中加入量) 和乳化的松香胶 0.6% (纤维中固体加入量), 如所接受的那样。明矾按 1% 加入 (以 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 计), PASS 按 0.05 和 0.5% 加入, 如纤维中所接受的那样。(PASS 的 Al_2O_3 含量为 8%, 相当于明矾的 15%), 试验在原料 pH4 和 5 进行。用氢氧化钠或硫酸调节 pH。500ml DDJ 容积中的完全干燥的固体 5.0g

DDJ 装备有一标准的 125P 的筛板 (200 目 ($75\mu\text{m}$)), 物料在两个 DDJ 搅拌器转速, 分别为 750 转/分和 1500 转/分上混合, 以保证低的和高的剪切速率。

将 100ml 在恒定的搅动下通过 DDJ 筛板的物料样品加以收集, 并在 100°C 下干燥至恒重来测定

17

定其固体含量。然后计算 DDJ 保留值如下:

基本物料单独的、没有任何化学添加剂和在天然 pH 下的单程保留值 (SPR) 在 750 转 / 分和 1500 转 / 分的搅拌速度下分别是 84.0% 和 83.0%。在所有的情况下, 加入 PASS 改善了 SPR, 使之超过基本的保留值和使用明矾达到的保留值。

在较低搅拌速度下的 SPRS (表 1) 比在较快速度下的 SPRS (表 2) 要稍高一点, 在两个 PASS 应用剂量 SPRS 在大小上相似, 搅拌速度的增加对于明矾的 SPR 值的影响要比对 PASS 的 SPR 值要大。这表示由于 PASS 的作用所形成的凝结物和絮凝物比起由于明矾的作用所形成的凝结物和絮凝物不仅程度 (也包括数目和尺寸) 要大, 而且剪切稳定性也要大。对于两种 pH 结果类似。

阳离子助留剂 (Percol 292) 在同时存在明矾和 PASS 的情况下改善了 SPR (表 3)。

表 1, 在 pH4.0 和 pH5.0 和 750 转 / 分的搅拌速度下 SPR 是化学物质剂量的函数。

化学物质	剂量(%Al ₂ O ₃)	SPR(%)	
		pH4.0	pH5.0
明矾	1.0	87.8	88.8
PASS	0.05	93.7	92.2
PASS	0.5	93.2	95.4

表 2, 在 pH4 和 pH5 和 1500 转 / 分的搅拌速度下 SPR 是化学物质剂量的函数。

化学物质	剂量(%Al ₂ O ₃)	SPR(%)	
		pH4	pH5
明矾	1.0	83.8	86.0
PASS	0.05	90.8	92.2
PASS	0.5	93.5	92.4

表 3, 在 pH4 和 pH5 和 750 转 / 分的搅拌速度下 SPR 是化学物质剂量和助留剂 (0.02%) 的函数。

18

化学物质	剂量(%Al ₂ O ₃)	SPR(%)	
		pH4	pH5
明矾	1.0	90.3	90.8
PASS	0.05	95.7	94.2
PASS	0.5	94.9	95.0

4、结论

★PASS 显著地改善地了模拟的酸性胶化物料的 SPR。对于低铝当量剂量的 PASS, SPR 明显是比较高。

* 在 pH4 和 pH5 加入 0.05% 和 0.5% 的 PASS, SPR 是类似的。

* 尽管剪切水平的提高反过来影响了保留值, 由于使用 PASS 而形成的凝结物和絮凝物比起使用明矾其剪切稳定更大。

* 当把明矾和 PASS 一起使用时, 阳离子助留剂改善了 SPR, 使用 PASS 的保留值高于使用明矾。

表 I

产品名称	明矾
Al 浓度, 相当于 $\text{Al}_2\text{O}_3\%$	8.3
比重	1.34
未处理水:	

未处理水水源:	渥太华河
pH	7.2
碱度 $\text{mg} / \text{h} \text{CaCO}_3$	24
浊度 (NTU)	3.7
开始温度	8℃
结尾温度	8℃
步骤	

混合, 100 转 / 分 (分钟)						3
混合, 25 转 / 分 (分钟)						15
混合, 15 转 / 分 (分钟)						10
沉降 (分钟)						10
烧杯号	1	2	3	4	5	6
(μl)	27	36	45	54	63	72
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{PPm}$	3	4	5	6	7	8
针状絮凝物第一次 出现(分钟)	3	3	2.8	2.5	2.5	2.1
7 分钟时尺寸	1 * *	1	1.5	1.5	1.5	1.5
15 分钟时尺寸	1.5	1.5	2	2	2	2
25 分钟时尺寸	1.5	1.5	2	2	2	2
在 20-25 分钟时的位置	D	D	D	D	D	D
附加信息						
pH	6.56	6.48	6.27	6.08	5.75	5.41
碱度 $\text{mg} / \text{L} \text{CaCO}_3$	17	16	13	9	8	6
浊度(NTU)	3	2.9	2.3	2.4	3.8	4.2

D=分散了的 C=中心的

* * 絮凝物尺寸 (mm)

0=0.03-0.5 3=1.0-1.5

1=0.5-0.75 4=1.5-2.25

2=0.75-1.0

表 II

产品	PASS(例 2)
Al 浓度, 相当于 $\text{Al}_2\text{O}_3\%$	7.5
比重	1.207
未处理的水:	
未处理的水来源:	渥太华河
pH	7.2
碱度 $\text{mg} / \text{LCACO}_3$	24
浊度 (NYU)	3.7
开始温度	8℃
结尾温度	9℃
步骤	
混合, 100 转 / 分 (分钟)	3
混合, 25 转 / 分 (分钟)	15
混合, 15 转 / 分 (分钟)	10
沉降 (分钟)	10

烧杯号	1	2	3	4	5	6
(μl)	33	44	55	66	77	88
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{PPm}$	3	4	5	6	7	8
第一次出现针状 絮凝物(分钟)	10	2.6	1.5	1.1	1	1
7 分钟时尺寸	0	1.5	1.5	2	2	2
15 分钟时尺寸	0	2	2	2.5	2.5	2
25 分钟时尺寸	0	2	2	2.5	2.5	2.5
在 20-25 分钟时的位置	D	D	D	D	D	D
pH	7	6.93	6.84	6.75	6.7	6.65
碱度 $\text{mg} / \text{L CACO}_3$	22	21	18	17	16	14
浊度(NTU)	5	1.3	0.8	0.68	0.51	0.53

D=分散了的 C= 中心的

表 III

产品	明矾					
Al 浓度, 相当于 $\text{Al}_2\text{O}_3\%$	8.3					
比重	1.34					
未处理水:						
未处理水水源:	St.Lawrence 河					
pH	7.76					
碱度 mg/L CaCO_3	50					
浊度 (NTU)	2					
颜色	15					
开始温度	25℃					
结尾温度	25℃					
步骤						
混合, 100 转/分 (分钟)	3					
混合, 25 转/分 (分钟)	15					
混合, 15 转/分 (分钟)	10					
沉降 (分钟)	10					
烧杯号	1	2	3	4	5	6
Al 浓度, 相当于 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{PPm}$	3	4	5	6	7	8
第一次出现针状絮凝物(分钟)	3	3	3	3	2.3	2.1
7 分钟时尺寸	1	1	1.5	1.5	1.5	1.5
15 分钟时尺寸	1.5	1.5	2	2	2	2
25 分钟时尺寸	1.5	1.5	2	2	2	2
在 20—25 分钟时的位置	D	D	D	D	D	D
另外的信息						
pH	7.23	7.14	7.09	6.9	6.81	6.67
碱度 mg/L CaCO_3	42	38	35	32	30	27
浊度(NTU)	0.46	0.39	0.29	0.2	0.21	0.18

D=分散了的 C= 中心的

表 IV

产品	PASS(例 2)
Al 浓度，相当于 Al ₂ O ₃ %	7.5
比重	1.207
未处理水:	
未处理水水源:	St.Lawrence 河
pH	7.76
碱度 mg / L CaCO ₃	50
浊度 (NTU)	2
开始温度	25℃
结尾温度	25℃
步骤	
混合，100 转 / 分 (分钟)	3
混合，25 转 / 分 (分钟)	15
混合，15 转 / 分 (分钟)	10
沉降 (分钟)	10

烧杯号	1	2	3	4	5	6
Al 浓度，相当于 Al ₂ O ₃ PPm	3	4	5	6	7	8
第一次出现针状絮凝物(分钟)	10	6	3	1.6	1.3	1.1
7 分钟时尺寸	0	1	1.5	2	2	2
15 分钟时尺寸	0	1	2	2.5	2.5	2.5
25 分钟时尺寸	0	2.5	4	4	4	4
在 20-25 分钟时的位置	D	D	CD	CD	CD	CD
pH	7.38	7.34	7.28	7.22	7.2	7.14
碱度 mg / L CaCO ₃	44	43	42	40	39	38
浊度(NTU)	3.6	1.3	0.89	0.56	0.44	0.28

D=分散了的 C= 中心的

说明	例 3	例 4	例 5
	PASS	用 5% molar Fe 代替 Al 制备 PASS	用 5% molar Cl 代替 SO ₄ 制备的 PASS
颜色	无色	红棕	无色
浊度(NTU)	38	n / a	45
pH	3.77	3.49	3.27
碱度(%)	47.2	47.2	47.2
比重	1.28	1.27	1.26

所试验的凝聚剂	无,对照		明矾		PASS	
温度	15℃	5℃	15℃	5℃	15℃	5℃
浊度 NTU						
不过滤	5.9	6.8	3.6	4.4	2.3	2.2
过滤	1.6	0.70	0.47	0.75	0.52	0.75
颜色 ° H						
不过滤	20		5	10	5	5
过滤	10			5		
PH	6.9			5.8		6.3
剩余 Al μg / L						
不过滤	30		500		500	330
过滤			100	110	80	30
絮凝物尺寸						
@5 分钟			A *	A	B	B
@10 分钟			B	B	B	C
@15 分钟			B	C	C	D

试验	A	B	C	D
絮凝剂类型	PASS	PASS	PASS	明矾
剂量,相当于 Al ₂ O ₃	83	166	249	166
在以 10 转 / 分速度				
搅拌过程中絮凝物的出现	小	小	小	稍大
沉降速度	快	快	快	较慢
15 分钟后所沉降的固体	稠密的	稠密的	稠密的	体积大的
2 小时后所沉降的固体	稠密的	稠密的	稠密的	体积大的
2 小时后上层	无色	无色	无色	有色
澄清水	透明	透明	透明	不透明