

新型高浓度 PFSS 和 PSFS 的 凝聚 - 絮凝性能研究

宋志伟¹, 栾兆坤²

(1.黑龙江科技学院, 哈尔滨 150027;

2.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:采用复合共聚工艺分别制备了高浓度的聚合硫酸铁硅(PFSS)和聚合硅酸铁(PSFS),通过实验对影响絮凝效果的因素、絮体沉降特性以及处理后水中残留铁量进行了分析。结果表明, SiO₂含量越高, 混凝效果越好, 而 Fe(III)含量需适中, PFSS 在 Si/Fe 比为 0.75 时效果最佳, PSFS 在 Si/Fe 比为 2.0 时最佳, 高浓度的 PFSS 和 PSFS 的絮凝效果优异, pH、浊度适用范围宽, 处理后水中的残留铁量少。

关键词:聚合硫酸铁硅(PFSS); 聚合硅酸铁(PSFS); 絮凝性能; 残留铁

中图分类号: TQ314.253

文献标识码: A

文章编号: 1000-3700(2005)05-0038-04

近年来, 无机高分子絮凝剂在混凝技术的应用中由于投资少、见效快, 在水处理中得到了广泛的应用。但由于其在聚合度及相应的絮凝效果方面不十分理想, 还存在着进一步水解反应不稳定的问题, 因而促使研究向复合型发展^[1-3]。

复合型絮凝剂含有多种成分, 主要原料为铝盐、铁盐和硅酸盐, 由于铝盐在水处理中的应用尚存在毒性及低温除浊能力降低等问题, 故铁盐被认为是一种有开发前景的水处理剂, 关于复合型铁盐絮凝剂曾有一些研究和报道^[4-8], 但都因有效成分含量偏低, 难以实现工业化生产。

本文以聚合硫酸铁和工业水玻璃为原料, 采用复合共聚工艺合成高浓度的聚合硫酸铁硅(PFSS)和聚合硅酸铁(PSFS)两组样品, 有效成分的含量在 1mol/L 以上, 与现有大量的研究和报道的有效成分含量为 0.01~0.5mol/L 的聚铁硅样品相比, 本研究中所合成的 PFSS 和 PSFS 可称为高浓度絮凝剂, 通过大量试验对制备的两组样品的絮凝性能进行了系统的分析比较, 以期高浓度聚铁硅絮凝剂应用奠定基础。

1 实验材料与方法

1.1 仪器与原料

聚合硫酸铁(B=12%), 工业水玻璃(模数为 3.20), H₂SO₄(AN), 79HW-1 型磁力搅拌器, OR20N 型 pH 计, 恒温水浴, 乳化机, HACH2100N 型浊度仪, 高岭土, JTY 型六联电动搅拌机, Mastersizer 2000 激光粒度分析仪, Z-6100 型原子吸收光谱仪及常规玻璃器皿。

1.2 PFSS 和 PSFS 的制备

采用复合共聚工艺, 即在磁力搅拌条件下将水玻璃用硫酸酸化至 pH=1.0~1.50 左右, 活化一定时间后, 在乳化条件下再按一定的比例加入铁盐复合, 室温下熟化 24h 后即可。其中 PFSS(Si/Fe<1.0)是以 6%的水玻璃和聚合硫酸铁(B=0.34)为原料制备的, Fe³⁺浓度在 1.20mol/L 以上, SiO₂浓度 0.8mol/L, 二者浓度之和约 2.00mol/L; PSFS(Si/Fe>2.0)是以 10%的水玻璃和聚合硫酸铁(B=0.34)为原料制备的, 其 SiO₂浓度在 1.50 mol/L 以上, Fe³⁺浓度在 0.75mol/L 左右, 二者浓度之和约为 2.30 mol/L。

PFSS0.75 和 PSFS2.0 两组液体样品可分别稳定存放 40~50d 和 8~10 d, 絮凝性能较好。其稳定时间、有效成分含量、密度均达到了喷雾干燥的要求, 可进一步进行固化以实现工业化生产。

收稿日期: 2004-09-06

作者简介: 宋志伟(1968-)女, 在读博士, 副教授, 主要从事水污染治理方面的研究工作。

1.3 实验内容与分析方法

1.3.1 混凝实验

混凝实验在 JTY 型六联电动搅拌机上进行, 采用不同浊度的高岭土模拟水样, 每次实验用水样量为 500mL, 在 200 r/min 下快速搅拌 1min, 同时加入絮凝剂, 然后在 30 r/min 条件下搅拌 10min, 静沉 15min 后于液面下约 2cm 处取样, 测残余浊度和残留铁含量。

水样: 用高岭土和自来水配置不同浊度的高岭土模拟水样, 用激光粒度测定仪测得试剂高岭土的比表面积为 $1.857\text{m}^2/\text{g}$, 粒度分布情况见表 1。由表可见, 试剂高岭土中 $10\mu\text{m}$ 以下的颗粒占 87.25%, 体积平均粒径 $6.242\mu\text{m}$, 与天然水中产生浊度的微粒粒径比较接近。

表 1 试剂高岭土的粒度分布

粒径(μm)	粒度分布(%)
<1	4.24
1~2	11.98
2~3	12.92
3~4	11.35
4~5	9.67
5~7	17.76
7~8	6.49
8~10	12.84
>10	12.75

1.3.2 分析方法

采用残余浊度作为评价絮凝性能的指标, 浊度反应了水中不溶物质的含量多少, 一般来说, 水中的不溶物越多, 浑浊度也越高。实验中采用 HACH 公司的 2100N 型浊度仪对处理后的水样进行测定。

采用原子吸收法对处理后水样中的残留铁进行测定, 在混凝实验结束后, 静沉 15min, 取上清液 10ml 置于 50ml 的容量瓶中, 用 1% 的盐酸稀释至刻度线, 在 Z-6100 型原子吸收光谱仪上测定。

2 结果与讨论

2.1 絮凝效果的影响因素

2.1.1 Si/Fe 比对絮凝剂絮凝效果的影响

由图 1、图 2 可见, 随着 Si/Fe 的增加, 其处理后水的余浊总体呈下降趋势, 这主要是因为聚硅酸的长分子链对悬浮物的吸附架桥和网捕作用所致, 据报道线形结构比球形结构更容易絮凝沉降, 当 SiO_2 浓度较小时, 对水中悬浮物的絮凝主要以铁水解生成的多核羟基络合物的电中和作用为主, 对悬浮物的聚集卷扫能力较差, 而随着 SiO_2 浓度的增加, 复

合型絮凝剂的结构也发生了相应的变化, 形成了链网状结构, 比表面积增大, 吸附能力更强, 靠其吸附架桥和卷扫聚集作用使悬浮物更易沉降, 絮凝效果更好。

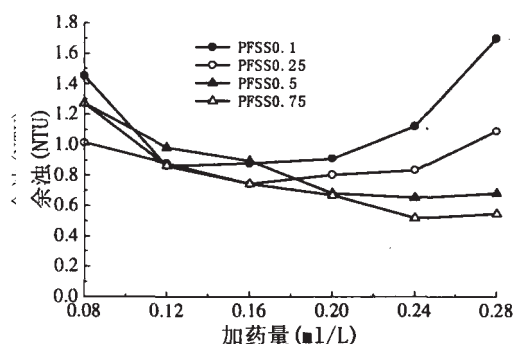


图 1 Si/Fe 比对 PFSS 絮凝性能的影响

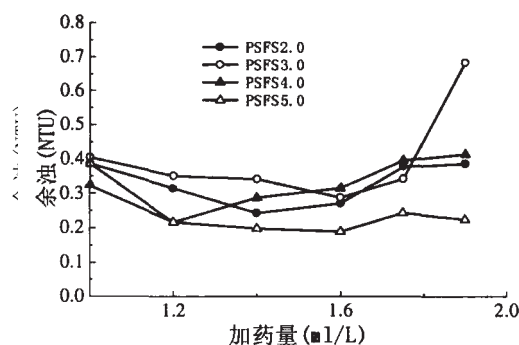


图 2 Si/Fe 比对 PSFS 絮凝效果的影响

对于 PFSS 其 Si/Fe 为 0.75 左右絮凝效果最佳, 而 PSFS 当 Si/Fe 为 5.0 时絮凝效果最好, 但其稳定期也最短, 絮凝过程中还存在絮体上浮现象, 由图 2 可见, Si/Fe 在 2.0~5.0 范围其余浊相差不多, 絮凝效果均较为理想, 故确定 PSFS 的 Si/Fe 比为 2.0。

2.1.2 水样 pH 值对絮凝效果的影响

任何一种絮凝剂都有其最佳的 pH 值范围, 制备 Si/Fe 比分别为 0.75 的 PFSS 样品和 Si/Fe 比为 2.0 的 PSFS 样品, 投加量固定, 用稀 NaOH 和稀 HCl 溶液调节模拟水样的 pH 值, 以探讨不同 pH 值对其絮凝效果的影响, 结果如图 3 所示。

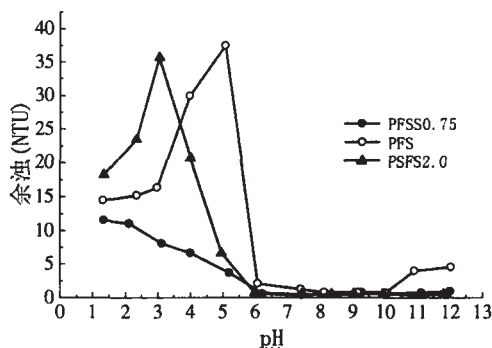


图 3 pH 值对絮凝效果的影响

图 3 表明,在整个 pH 值范围内 PFSS 和 PSFS 的混凝效果均优于 PFS, PFS 的 pH 适用范围为 6~10,而 PFSS 和 PSFS 的 pH 适用范围较宽,在 pH=5.5~12 时均具有较好的混凝效果,而在 pH=3~5 时絮凝效果最差,在低 pH 值范围内 PFSS 的絮凝效果要稍好于 PSFS。

2.1.3 水样的浊度和温度对絮凝效果的影响

配制不同浊度的高岭土模拟水样,在常温下分别加入 PFSS0.75 样品 0.1mL 和 PSFS 2.0 样品 0.4ml 进行混凝实验,由图 4 可见,无论是 PFSS 还是 PSFS,水样的浊度对其絮凝效果均有一定的影响,对于 PFSS,当水样浊度在 100~250NTU 之间曲线比较平缓,说明絮凝效果变化不大,在浊度为 35~45NTU 时效果最佳,而当浊度低于 10NTU,絮凝效果变差;而 PSFS 样品在浊度小于 160NTU 时,其絮凝效果基本相同,均很理想。随着浊度的增大,絮凝效果有下降的趋势。可见 PSFS 更适合于处理低浊水,这主要是由于其链网状的结构具有强大的吸附架桥和卷扫凝集作用。

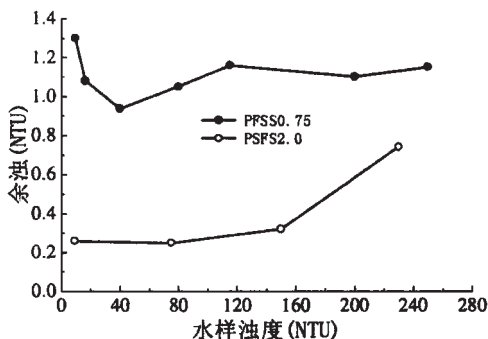


图 4 水样浊度对混凝效果影响

用 PSFS2.0 和 PFS 处理低温(5℃~6℃)、低浊(8~9NTU)的水样,由效果对比(见图 5)可见 PSFS 更适合处理低温低浊水,其絮凝效果要远远优于 PFS。

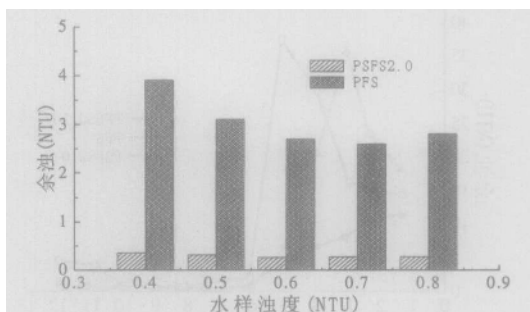


图 5 PSFS 与 PFS 处理低温低浊度的絮凝效果对比

2.2 PFSS、PSFS 与 PFS 的絮凝沉淀过程对比

2.2.1 絮体沉降特性对比

观察其絮凝沉降过程(见图 6)可以看出,用 PFS 形成的絮体细小,约为 147 μ m,故沉降速度较慢,而投加 PFSS 时产生的絮体粗大密实且形成时间短,沉降速度快,并且随着 Si/Fe 比的增大,絮体尺寸增大,密实程度增加,在 Si/Fe 比为 0.75 时絮体最大达 437 μ m,为 PFS 的 3 倍;用 PSFS 絮凝剂时形成的絮体尺寸较大,也在 400 μ m 左右,但密实程度不如用 PFSS, Si/Fe>3.0 的 PSFS 样品在试验中出现部分絮体上浮的现象。

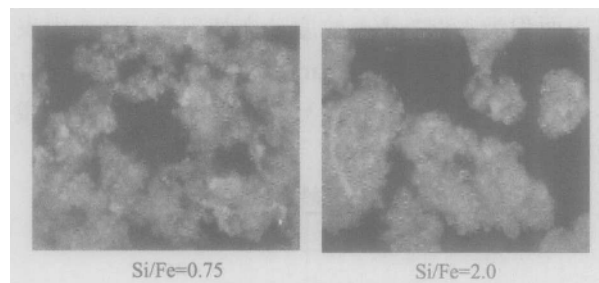


图 6 混凝实验絮体图片

2.2.2 絮凝效果对比

分别用 PFSS0.75 和 PSFS2.0 样品投入浊度为 75 NTU 的模拟水样中进行试验,结果见图 7。可见在加药量低于 0.3ml/L 的情况下,PFSS 的絮凝效果要优于 PSFS 和 PFS,其最佳用药量为 0.2ml/L,余浊为 0.54NTU;而在加药量大于 0.3ml/L 时,PSFS 的絮凝效果要明显优于 PFSS 和 PFS,其最佳药剂用量 0.5ml/L,余浊为 0.25 NTU。可见要达到最佳的絮凝效果,PSFS 的加药量要大于 PFSS,但其最终的絮凝效果要好于 PFSS。

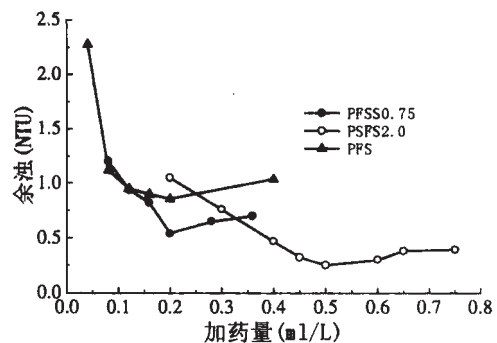


图 7 PFSS、PSFS 与 PFS 除浊效果对比

2.3 PFSS 和 PSFS 处理后水样中的残留铁量

图 8 为 PFSS、PSFS 处理后水中的残留铁量,其中 PFSS (Si/Fe $\leq$ 1.0) 的投加量为 0.2ml/L, PSFS (Si/Fe>1.0) 投加量为 0.5ml/L。

由图可见,使用 PFS 处理时水中的残留铁量已

大大超出标准值, 会影响出水的色度, 而随着 Si/Fe 比的增加, 出水的残留铁量逐渐减少, 其变化规律基本与混凝效果的变化相符, Si/Fe 比为 0.5~5.0 的样品其处理后水中的残留铁量均低于标准值。这表明在 PFSS 和 PSFS 中 Fe(III) 已与聚硅酸发生了反应, 有其独特的絮凝作用机理。

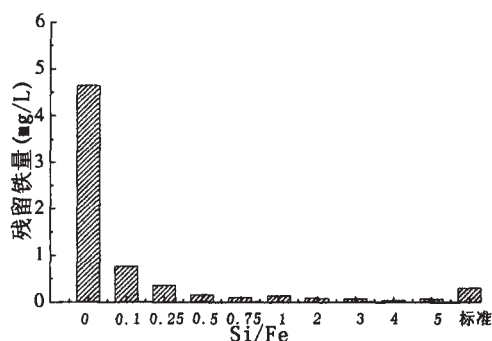


图 8 PFSS、PSFS 处理后水中的残留铁量

3 结 论

在整个 pH 值范围内, PFSS 和 PSFS 的絮凝效果均优于 PFS, 其 pH 适用范围为 5.5~12, 并且在 pH<3.0 范围内 PFSS 的絮凝效果要稍好于 PSFS。

在浊度 <250NTU 时, PFSS 的处理效果变化不大, 当浊度为 35~40NTU 时处理效果最佳; 而对于 PSFS, 在浊度 <160NTU 时其处理效果均很理想, 而且 PSFS 对低温低浊水的处理效果更好。

随着 Si/Fe 比的增加, 混凝时形成的絮团尺寸增加, 絮凝效果增强, 当 Si/Fe 比为 0.75 时形成的絮

团最密实, 直径可达 437 μm , 沉降速度最快。

在加药量低于 0.3ml/L 时, PFSS 的絮凝效果优于 PSFS 和 PFS, 其最佳投药量为 0.2ml/L; 而当加药量大于 0.3ml/L 时, PSFS 的絮凝效果则明显优于 PFSS 和 PFS, 其最佳投药量为 0.5 ml/L, 可见若达到最佳絮凝效果 PSFS 的用量要高于 PFSS, 但其最终的絮凝效果比 PFSS 要好。

PFSS 和 PSFS 处理后水中的残留铁量远远低于 PFS, Si/Fe=0.25~5.0 的样品其处理后水中的残留铁量均低于标准 (0.3mg/L), 且水中的残留铁量随着 Si/Fe 比的增加呈下降趋势。

参考文献:

- [1] 汤鸿霄. 无机高分子絮凝剂的几点新认识[J]. 工业水处理, 1997, 17(2): 1-5.
- [2] 栾兆坤, 汤鸿霄. 我国无机高分子絮凝剂产业发展现状与规划[J]. 工业水处理, 2000, 20(11): 1-6.
- [3] 汤鸿霄. 无机高分子絮凝剂的研究趋向[J]. 中国给水排水, 1999, 15(2): 1-4.
- [4] 甘光奉, 张依华. 高分子铁盐絮凝剂的开发与应用进展[J]. 工业水处理, 1997, 17(5): 1-2.
- [5] US4923629 Method and flocculant for Water Treatment, 1988.
- [6] 高宝玉, 等. 聚硅酸硫酸铁混凝剂的性能研究[J]. 环境科学, 1997, 18(2): 46-48.
- [7] 田宝珍. 铝铁共聚复合絮凝剂的研制及应用[J]. 工业水处理, 1998, 18(1): 17-19.
- [8] Fang H X & Stumm. The Coagulating Behaviors of Fe(III) Polymeric Species- II [J]. Wat Res., 1987, 21(1): 123-128.

COAGULATING PERFORMANCE OF PFSS AND PSFS WITH HIGH CONCENTRATION

Song Zhi-wei^{1,2}, Luan Zhao-kun²

(1. Heilongjiang Science & Technology Institute, Harbin 150027, China;

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

Abstract: PFSS and PSFS with high concentration were prepared respectively by composite techniques, and some influencing factors, flocs properties and residual Fe content were analysed. The results indicated that the content of SiO₂ and Fe(III) greatly influenced the coagulating effects, meanwhile this flocculant has more excellent coagulating effect, widely applicable pH range and turbidity range, lower residual Fe content.

Key words: polyferric silicate sulfate (PFSS); polysilicate ferric sulfate (PSFS); coagulating property; residual Fe

珍惜水、保护水，让水造福人类