

阴离子对高浓度聚铁硅絮凝剂性能的影响

宋志伟^{1,2}, 任南琪¹

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090; 2. 黑龙江科技学院 资源与环境工程学院, 哈尔滨 150027)

摘 要: 用工业水玻璃活化后与聚合铁共聚制得两类聚铁硅絮凝剂, 分别为聚合硫酸铁硅 (PFSS) 和聚合氯化铁硅 (PFCS), 通过 pH 弛豫现象和透射电镜 (TEM)、光子相关光谱 (PCS) 等表征方法探讨无机阴离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 对聚铁硅絮凝剂结构性能的影响。结果表明, PFSS 水解速度较 PFCS 慢, 但 PFCS 更稳定; PFSS 的平均直径 1348.8 nm, 具有稀疏粗大的链网状结构; 而 PFCS 平均粒径 508.5 nm, 具有致密而且比较均匀细小的链网状结构, 而且处理低温低浊水时 PFSS 的絮凝效果优于 PFCS。由此可见, 不同的无机阴离子对高浓度聚铁硅絮凝剂的水解聚合、结构形貌以及絮凝效果均有显著的影响。

关键词: 复合型聚铁硅絮凝剂; pH 弛豫; 光子相关光谱; 絮凝效果

中图分类号: X703.5; TQ314.253 **文献标识码:** A **文章编号:** 0367-6234(2007)10-1577-03

Study on the influence of inorganic anion on the property of composite polyferric - silicate

SONG Zhiwei^{1,2}, REN Nanqi¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. School of Resource & Environment Engineering, Heilongjiang Institute of Science and Technology, Harbin 150027, China)

Abstract: Two kinds of polyferric - silicate flocculants were prepared by using activated water - glass and polyferric which were respectively polyferric sulphate silicate (PFSS) and polyferric chlorate silicate (PFCS). The property of polyferric silicate with different anion was studied by means of pH relaxation, PCS and TEM technology. The results proved that the hydrolytic speed of PFSS was slower than that of PFCS, but the later was more stable. The mean diameter of PFSS was about 1348.8 nm with thick and strong chain - net structure, while the mean diameter of PFCS was about 508.5 nm with close and uniform chain - net structure. In addition, the PFSS coagulation effect was superior to that of PFCS when they were applied to treat low turbidity sewage at low temperature. Thus it can be seen that anion play an important role on the hydrolysis, structure and coagulation effect of composite polyferric - silicate.

Key words: composite polyferric - silicate; pH relaxation; PCS; coagulation effect

铁硅类的无机高分子絮凝剂实际上分别是它们由水解、溶胶到沉淀过程的中间产物, 即 Fe^{3+} 、 Si^{4+} 的羟基和氧基聚合物, 铁是阳离子型荷正电, 硅是阴离子型荷负电, 他们在水溶态的单元相对分子质量为数百到数千, 可以相互结合成为具有分形结构的聚集体。关于聚合物的结构和形态已

有报道^[1-9], 大多是探讨聚合物中铁、硅的形态特性, 而铁硅类絮凝剂的水解聚合过程是十分复杂的, 受到很多因素的影响, 很多的讨论都是基于这样一个假设, 即铁 () 络合物的配位体只有 H_2O 、 OH^- 、 O^{2-} , 但已有文献证实系统中存在的阴离子在整个水解过程中起了重要的作用, 最终产物的结构和形态在很大程度上依赖阴离子的性质^[10]。

本文用硅酸活化后与聚合硫酸铁复合制备高浓度的聚铁硅絮凝剂, 探讨了 Cl^- 、 SO_4^{2-} 对聚铁硅絮凝剂的水解特性、颗粒尺寸、结构形貌及絮凝

收稿日期: 2006-01-05.

作者简介: 宋志伟 (1968—), 女, 教授, 博士研究生;
任南琪 (1959—), 男, 教授, 博士生导师, 长江学者特聘教授。

效果的影响。

1 实 验

1.1 实验仪器和药品

JTY型六联电动搅拌机、HACH2100N型浊度仪、HACHDR/4000U分光光度计、HACH - H8100透射电镜、Dionex4500i离子色谱、BI - 200SM型激光光散射仪。

1.2 聚铁硅的制备方法

采用复合共聚工艺,即在磁力搅拌条件下将水玻璃用硫酸和盐酸酸化至 $\text{pH} = 1.0 - 1.30$ 左右,活化一定时间后,在乳化条件下再按 $m(\text{Si})/m(\text{Fe}) = 0.75$ 的比例分别加入聚合硫酸铁和聚合氯化铁复合,室温下熟化 24 h 后即可,得到聚合硫酸铁硅(PFSS)和聚合氯化铁硅(PFCS)两组样品,其有效成分的浓度为 2.08 mol/L , PFSS 中 SO_4^{2-} 的质量浓度为 166 g/L 、 Cl^- 质量的浓度为 4.5 g/L ,稳定期为 35 d;而 PFCS 中 Cl^- 的质量浓度为 133.3 g/L 、 SO_4^{2-} 的质量浓度为 25 g/L ,稳定期为 43 d。

1.3 分析方法

聚铁硅样品粒径采用激光光散射仪进行分析,方法如下:将样品直接装入石英样品池中,放在激光光散射仪上进行测定,可得到以质量(体积)表示的粒度分布谱图。

PFSS和 PFCS形貌用 HACH - H8100型透射电镜观察,方法如下:分别取 PFSS0.75、PFCS0.75 样品,经适当稀释后,滴在有支持膜的铜网上,在室温下自然晾干,然后放到 TEM 下观察,放大倍数为 30000 倍。

聚合物中的阴离子浓度用离子色谱测定:将样品稀释 10000 倍,用 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤后用离子色谱测定 Cl^- 、 SO_4^{2-} 的质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 聚铁硅溶液的 pH 弛豫

在聚铁硅样品制备完成后测其 pH 的变化, pH 随熟化时间的变化过程称为 pH 弛豫,该现象反映了溶液水解沉淀过程的一些特性。Spinx、Dousma 和 Bryun 等人分别对聚合铁的 pH 弛豫现象进行了研究,指出其受聚合铁的 OH/Fe 、温度和滴碱方式等众多因素影响,在一定程度上揭示了铁水解沉淀中颗粒的聚集成长过程^[11-12],图 1 为聚铁硅样品的 pH 弛豫曲线。

由曲线的变化趋势可见,溶液制备后立即表现出弛豫现象,随着熟化时间的增加 pH 逐渐降

低,PFCS样品的 pH 在 10 h 之内呈明显的下降,然后出现一个平台,在 90 ~ 100 h 之间又有一次下降,后又呈缓慢下降的趋势,至 180 h 后渐趋平缓,而 PFSS样品的 pH 在 180 h 之内均呈缓慢的下降趋势,这说明二者的水解过程存在区别。

PFSS样品的 pH 变化要比 PFCS样品的平缓,这说明 PFSS的水解速度比 PFCS慢,尤其在水解聚合的最初阶段,这可能是由于阴离子作为铁硅聚合物中的配位体,而 Cl^- 存在时溶液更易达到配位平衡,并且 PFCS样品更稳定,其机理有待进一步探讨。

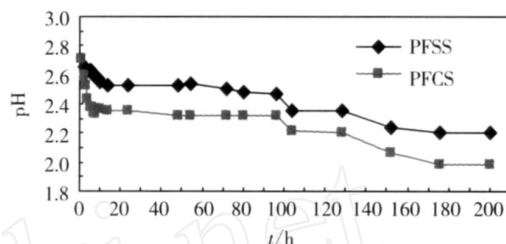


图 1 聚铁硅的 pH 弛豫曲线

2.2 阴离子对聚铁硅粒径的影响

因用激光光散射仪测定没有改变样品的形态,故可比较真实地揭示絮凝剂的粒径分布,经测得 PFSS的平均有效直径(1348.8 nm)大于 PFCS的平均有效直径(508.5 nm),其粒径分布见图 2、3。由 PCS图谱可见,在 PFSS中以超过 500 nm 的颗粒为主,而 PFCS中则各个粒径的颗粒均有,但以 50 ~ 500 nm 之间的颗粒居多。

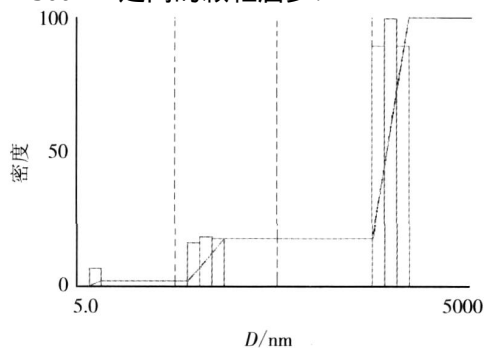


图 2 PFSS的 PCS 谱图

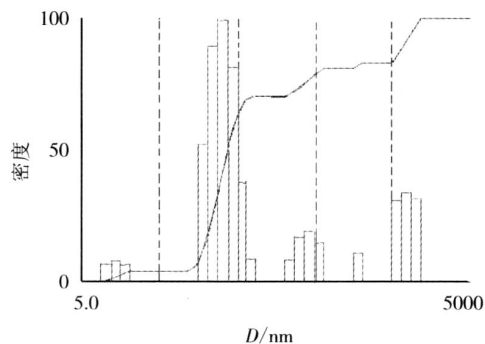


图 3 PFCS的 PCS 谱图

2.3 阴离子对聚铁硅结构的影响

将制得的 PFSS和 PFCS样品分别放在 TEM下观察,结果如图 4所示.

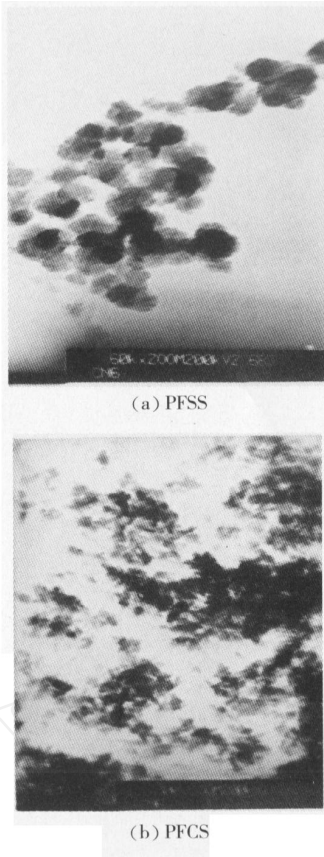


图 4 聚铁硅的 TEM照片

由图 4可见,无论是聚合硫酸铁硅还是聚合氯化铁硅样品,其颗粒均呈链网状结构,但二者有明显的区别,含 SO_4^{2-} 的絮凝剂中链网比较稀疏粗大,故架桥卷扫作用强,而含 Cl^- 的絮凝剂中链网则较小而致密且分布比较均匀,这主要是由于 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等与 $\text{Fe}(\text{III})$ 亲和能力不同所致,这也揭示了含 SO_4^{2-} 的聚铁硅絮凝剂絮凝效果较好的原因.

2.4 PFSS和 PFCS的絮凝效果对比

配制浊度为 6~8 NTU的低浊水样,在低温(5~6℃)条件下,分别用 PFSS和 PFCS进行混凝实验,测定其余浊(NTU),结果见表 1.

表 1 PFSS和 PFCS絮凝效果对比

样品	加药量 / (10 ⁻⁴ mol·L ⁻¹)					
	4. 16	5. 2	6. 24	7. 28	8. 32	1. 04
PFSS	0. 56	0. 50	0. 40	0. 39	0. 42	0. 45
PFCS	0. 91	0. 76	0. 73	0. 76	0. 75	0. 76

由表 1可见,在加药量相同的情况下,聚合硫酸铁硅的絮凝效果要优于聚合氯化铁硅,其除浊率达 95%,这也证实了含 SO_4^{2-} 的絮凝剂中因具

有稀疏粗大的链网状结构,所形成的絮体沉降速度快,絮凝效果好,尤其适合处理低温低浊水.

3 结 论

试验结果表明,阴离子对复合型聚铁硅絮凝剂的性能结构有显著影响:

1) PFSS的水解聚合速度较 PFCS慢,PFCS稳定性更好些.

2) PFSS的平均有效直径为 1348. 8 nm,PFCS的平均有效直径为 508. 5 nm.

3)聚合硫酸铁硅的电镜特征呈链网状结构,并且链网比较稀疏粗大;而聚合氯化铁硅絮凝剂中链网则较小而致密,分布比较均匀.

4)在处理低温低浊水时,PFSS的絮凝效果优于 PFCS,除浊率达 95%.

参考文献:

[1] 高宝玉,王炳建,岳钦艳. 聚合硅酸铝铁絮凝剂中铁的形态分布与转化[J]. 环境科学研究, 2002, 15 (1): 13 - 15

[2] 于慧,高宝玉. 红外光谱法研究聚硅氯化铝混凝剂的结构特征[J]. 山东大学学报, 1999, 34 (2): 198 - 201.

[3] 田宝珍,汤鸿霄. 聚合铁的红外光谱和电导特征[J]. 环境化学, 1990, 9 (6): 70 - 79.

[4] HASEGAWA T, HASHI MOTO K, ONITSUKA T, et al Characteristics of metal - polysilicate coagulants[J]. Wat Sci Tech, 1991 (23): 1713 - 1722

[5] 王东升,汤鸿霄. 复合无机高分子絮凝剂的形态分布特征[J]. 环境科学, 2001, 22 (1): 94 - 97.

[6] 王东升,汤鸿霄. 三类氧化硅的形态分布及转化特性[J]. 环境化学, 1997, 16 (6): 515 - 520

[7] 常青,汤鸿霄. 聚合铁的形态特征和凝聚 - 絮凝机理[J]. 环境科学学报, 1985, 5 (2): 185 - 193

[8] CHARLES M, FLYNN J R. Hydrolysis of inorganic iron (III) salts[J]. Chem Rev, 1984, 4: 31 - 41.

[9] 郑怀礼,龙腾锐,舒型武. 聚合铁类絮凝剂絮凝作用机理分析[J]. 重庆环境科学, 2000, 22 (5): 51 - 53

[10] BLESIA M A. Phase transformations of iron oxides, oxo-hydroxide and hydrous oxides in aqueous media[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 1989, 29: 173 - 217.

[11] DOUSMA J, DE BRUYN P L. Hydrolysis precipitation studies of iron solutions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1976, 56 (3): 527 - 532

[12] FANG H X & Stumm. The coagulating behaviors of Fe (III) polymeric species - [J]. Wat Res, 1987, 21 (1): 123 - 128

(编辑 刘 彤)