文章编号: 1006-3080(2003)03-0230-04

聚硅硫酸铁絮凝剂的制备与性能

郑怀礼[1*], 龙腾锐[2], 龚迎昆[1], 张峻华[1]
(1. 重庆大学化学化工学院, 重庆 400044;
2. 重庆大学城市建设与环境工程学院, 重庆 400045)

摘要: 研究了无机高分子复合絮凝剂——聚硅硫酸铁(PFSiS)的制备与絮凝性能, 考察了 SiO_2 浓度、Fe/Si(摩尔比)、pH 值及硅酸活化时间对 PFSiS 絮凝性能的影响。通过对模拟废水浊度的测定, 检验了各种条件下的絮凝效果。结果表明: w_{SiO_2}= 0.014～0.020, Fe/Si 为 0.8～1.0, pH 值 1.5～1.8, 硅酸活化时间在 1～8 h, 可获得絮凝性能优异的 PFSiS。将 PFSiS 用于实际废水样品处理, 获满意效果。

关键词: PFSiS 絮凝剂; 絮凝性能; 影响因素; 水处理
中图分类号: TQ 314 **文献标识码**: A

Preparation of Polyferric Silicate Sulfate Flocculant and Its Flocculation Properties

ZHENG Huai-li[1*], *LONG Teng-rui*[2], *GONG Ying-kun*[1], *ZHANG Jun-hua*[1]
(1. *Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing* 400044, *China*;
2. *Faculty of Urban Construction and Environment Engineering, Chongqing University, Chongqing* 400045, *China*)

Abstract: Polyferric silicate sulfate (PFSiS), a composite flocculant, was prepared and the influencing factors of its flocculation properties were investigated. Flocculation effectives were tested by determing turbidity of simulated waste water. The results show that on the case of w_{SiO_2}= 0.014～0.020, Fe/Si (molar ratio) 0.8～1.0, pH 1.5～1.8 and from 1～8 h of activation for polysilicate (PS), the PFSiS has excellent flocculation performance.

Key words: PFSiS flocculant; flocculation properties; influencing factors; water treatment

---

絮凝剂的研究与应用正成为化学化工及环境科学科研工作者的研究热点[1～5]。聚硅硫酸铁(PFSiS)是一种高效低耗、无二次污染的新型无机高分子絮凝剂, 它既可以用于污水的絮凝处理, 也可用于饮用水的净化。本文研究了影响 PFSiS 絮凝性能的诸多因素, 如 SiO_2 浓度、Fe/Si(摩尔比)、酸度、活化时间等。通过对各种影响因素的调整和控制, 制备出性能优异的无机高分子复合絮凝剂 PFSiS, 将 PFSiS 用于实际废水样品处理, 获满意效果。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

HJ-4 型多位磁力搅拌机, 深圳天南海北实业有限公司; JJ-4 型六联电动搅拌机, 江苏金坛中大仪器厂; ZBX-4 型浊度计, 西南师范大学电子产品开发

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(59838300); 重庆重点科技项目(2002-7517)
E-mail: zhenghl@cq.cngb.com
收稿日期: 2002-06-08
作者简介: 郑怀礼(1957-), 男, 重庆人, 教授, 研究方向: 絮凝剂制备与应用。

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

部; 水玻璃(工业品, 模数 $M = 3.31$, $w_{SiO_2} = 0.273$), 重庆井口化工厂; 聚合硫酸铁(液体, $\rho = 1.51$ kg/cm^3, $w_{Fe} = 0.123$), 重庆兰洁水处理材料公司; 聚合氯化铝(工业品, 固体), 重庆五星建材厂; 硫酸铁、硫酸为工业品。

人工模拟废水: 称取一定量的试剂级硅藻土粉末(150 目), 用清水配制成人工模拟悬浊液。因该水样的色度及 *COD* 较低, 所以, 在讨论絮凝剂的絮凝性能时, 主要以浊度(*NTU*)指标来判断絮凝处理效果的好坏。人工模拟废水浊度约 100 度, pH 为 7.75。

1.2　PFSiS 絮凝剂的制备

取一定量的水玻璃, 用蒸馏水稀释, 用适当浓度的硫酸调节 pH 值, 放置, 使活化的硅酸有一定的聚合度, 然后加入一定量的聚合硫酸铁(PFS), 熟化后即可得到 PFSiS 絮凝剂。实验时, 根据要求分别制成不同的 SiO_2 浓度、Fe/Si(摩尔比, 下同)、pH 值的絮凝剂, 以备后续步骤研究其絮凝性能。

1.3　絮凝实验方法

取人工模拟废水 1 L 于烧杯中, 将烧杯置于 JJ-4型六联电动搅拌机上, 在快速搅拌中投加絮凝剂(每升废水中投加量为 0.5 mL), 继续搅拌(300 r/min)约 0.5 min, 然后转入中速(100 r/min)搅拌约 1 min, 再慢速(60 r/min)搅拌约 3 min, 静置沉降 5 min, 最后于上清液液面下约 2 cm 处取液, 测定浊度等指标。

2　结果与讨论

2.1　SiO_2 浓度对 PFSiS 絮凝性能的影响

固定 Fe 含量和絮凝剂 pH 值(pH = 1.5), 测量不同 SiO_2 浓度的 PFSiS 絮凝剂对人工模拟水样的絮凝除浊效果, 结果见表 1。由表 1 可知, SiO_2 浓度对产品的絮凝性能有明显影响。当 $w_{SiO_2} = 0.014$～0.020 时, PFSiS 的絮凝性能较为理想, 对模拟水样的浊度(*NTU*)去除率可达 90% 以上, 而当 $w_{SiO_2} > 0.024$ 时, 絮凝除浊效果明显下降。其原因在于: 当 $w_{SiO_2} > 0.024$, 随着 SiO_2 浓度增加, PFSiS 中聚硅酸胶凝的可能性增加, 因此絮凝除浊效果下降。

2.2　Fe/Si 对 PFSiS 絮凝性能的影响

当 w_{SiO_2} 分别为 0.016, 0.020, 絮凝剂 pH 值为 1.5 时, 对不同 Fe/Si 的 PFSiS 进行了絮凝除浊实验, 结果见表 2。

表 1　不同 SiO_2 浓度的 PFSiS 的絮凝效果

Table 1　Flocculation performance of PFSiS with different concentrations of SiO_2

w_{SiO_2}	Appearance in beginning	Floc situation	Subsiding velocity	*NTU*	pH of treated water
0.004	Orange red, transparent	Yellow, small	Slow	30	6.78
0.008	Orange red, transparent	Yellow, small	Slow	25	6.84
0.012	Orange red, transparent	Yellow, middle big	Middle slow	15	6.90
0.016	Orange red, transparent	Paleyellow, big	Fast	9～10	6.85
0.020	Orange red, transparent	Paleyellow, big	Fast	7～8	6.87
0.024	Orange red, little turbid	Paleyellow, big	Fast	7～8	6.96
0.030	Orange red, turbid	Little yellow, small	Middle slow	20	7.03

表 2　不同 Fe/Si 的 PFSiS 的絮凝效果

Table 2　Flocculation performance of PFSiS with different Fe/Si

Fe∶Si (mol∶mol)	Appearance in beginning	Floc situation	Subsiding velocity	*NTU*		pH of treated water	
				0.016[1)]	0.020[1)]	0.016	0.020
0.25	Red yellow, transparent	Samll, yellow	Fast	25～30	15～20	6.78	6.92
0.5	Orange red, transparent	Big, yellow	Fast	10	10	6.80	6.88
1.0	Red, transparent	More big, yellow	More fast	5～6	5～6	6.79	6.81
1.5	Red brown, transparent	More big, yellow	More fast	6～7	5～6	6.95	6.87
2.0	Red brown, fuscous	Small, yellow	Fast	20	15	6.69	6.79

1) Mass fraction of SiO_2

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

由表2知,用两种不同SiO_2含量制备的PFSiS,都有一个相同的趋势,即随着Fe/Si的增大,PFSiS的絮凝除浊效果明显增强。当Fe/Si为0.5~1.5时,除浊效果最佳,可达90%以上;而Fe/Si≥2.0,除浊效果下降;SiO_2的含量不同时,其最佳Fe/Si比大致相似,皆在0.5~1.5之间;而在较低Fe/Si(如0.25)时,SiO_2含量较大者,其絮凝剂的絮凝性能更好一些。

2.3 PFSiS的酸度对絮凝性能的影响

当Fe/Si为1.0时,测定两组工艺过程下,不同酸度的PFSiS系列的絮凝效果。

A组:将水玻璃溶液用适量硫酸活化到一定聚合度(当外观呈透明淡蓝色时为止),再加入相应比例的PFS(使Fe/Si=1.0);然后根据需要,用硫酸和氢氧化钠溶液调节至一系列的pH值,实验结果见表3。

B组:取等量的水玻璃溶液,加入不等量的酸得到不同pH值的系列聚合硅酸(PS),然后加入等量的PFS(使Fe/Si=1.0),制得不同酸度的PFSiS系列,结果见表4。

在实验过程中,当pH值由0.7至2.9逐渐变化时,絮凝剂由黄色逐渐变到橙色,最后变为红褐色直至生成棕红色沉淀。导致这一变化的原因是:一方面,PS在不同pH值时存在的形态不同,故PFSiS的外观随着pH值的变化也略有差异,pH≥4.92时,PS仍呈现与硅酸钠溶液相似的浑浊状,pH<2.0时,随着pH值的降低,PS由无色透明变到淡蓝色,这也可能影响到PFSiS的外观颜色;另一方面,随着pH值的增加,在PFSiS中存在的Fe^{3+}会水解生成$Fe(OH)_3$沉淀等各种不同形态的水解产物,这是影响PFSiS絮凝剂外观颜色的最主要因素。

A组和B组絮凝剂的实验结果有一个相同的趋势,即在pH=1.0~2.0时,PFSiS絮凝剂都能保持良好的絮凝除浊效能,对模拟水样的浊度去除率可达90%以上。pH值大于2.25或小于0.7时,絮凝除浊能力会明显下降。

2.4 硅酸活化时间对絮凝性能的影响

当$w_{硅酸}$=0.02,Fe/Si=1.0,酸化pH值在1.50时,在室温下,考察硅酸活化时间(即聚合程度)对絮凝性能的影响。实验结果如表5所示。由表5知,在一定时间内,延长硅酸的活化聚合时间,PFSiS的絮凝效果会增加。其机理在于:随着活化时间延长,硅酸聚合度增加,高度聚合的硅酸有更强的吸附架桥能力,从而可以增强絮凝剂的絮凝性能。当活化聚合

表3 不同pH值的PFSiS的絮凝效果(A组)

Table 3 Flocculation performance of PFSiS with different pH (Group A)

pH of PFSiS	Appearance in beginning	Floc situation	Subsiding velocity	*NTU*	pH of treated water
0.60	Yellow, transparent	Paleyellow, small	Slow	25	6.28
1.15	Orange yellow, transparent	Yellow, more big	Fast	7~8	6.74
1.75	Orange red, transparent	Yellow, more big	Fast	5~6	6.87
2.25	Red brown, translucent	Yellow, more big	Fast	5~6	6.90
2.65	Red brown, little turbid	Yellow, big	Fast	9~10	7.12
2.90	Brown yellow, turbid	Yellow, small	More slow	13	7.23

w_{SiO_2}=0.016

表4 不同pH值的PFSiS的絮凝效果(B组)

Table 4 Flocculation performance of PFSiS with different pH (Group B)

Addition acid/mL	pH of PS	pH of PFSiS	Appearance in beginning	Floc situation	Subsiding velocity	*NTU*	pH of treated water
2.0	10.16	/	Orange yellow, gel	/	/	/	/
3.0	4.92	2.71	Red brown, semitransparent	Yellow, big	Slow	15~20	7.30
3.5	1.82	1.84	Red brown, transparent	Yellow, more big	Fast	5~6	6.98
4.0	1.56	1.58	Orange yellow, transparent	Yellow, more big	Fast	5~6	6.88
5.0	1.33	1.35	Orange yellow, transparent	Yellow, more big	Fast	6~7	6.77
7.0	1.02	1.06	Yellow, transparent	Yellow, more big	Fast	9~10	6.70
10.0	0.67	0.76	Yellow, transparent	Yellow, more big	Slow	25[1)]	6.49

1) After three-days, PFSiS became turbid when pH is 10.0

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 5　不同硅酸活化时间 PFSiS 的絮凝效果

Table 5　Flocculation performance of PFSiS with different activation time of PS

Activation time/h	Floc situation	Subsiding velocity	*NTU*
0	Big	Fast	7～8
4	More big	More fast	4～5
18	More big	More fast	4～5
24	More big	More fast	9～10
48[1)]	Small	Slow	25[1)]

1) After 48 h activating, PFSiS became turbid when PFS was added

时间大于 4 h, 除浊效能可达最佳。但当活化聚合时间过长(如在本实验条件下活化 24 h), PFSiS 的除浊能力反而会下降; 将活化聚合 48 h 的聚硅酸加入 PFSiS, PFSiS 出现浑浊, 随后很快凝胶。这说明, 随着硅酸聚合度增加, PFSiS 稳定性降低。

3　PFSiS 的应用实例

目前, 中药制药废水处理方法极不成熟, 这方面研究报道也很少, 因此, 我们将在本实验条件下制得的 PFSiS 用于重庆桐君阁中药厂的制药废水处理, 并与目前常用絮凝剂相比较, 结果见表 6。

从表 6 可知, 本文制备的 PFSiS 处理效果优于目前常用的絮凝剂 PAC (聚合氯化铝)、PFS (聚合硫酸铁)、$FeCl_3$、$Fe_2(SO_4)_3$ 等。

表 6　应用实例

Table 6　Application example

Flocculant[1)]	Appearance in beginning	Floc situation	Velocity to produce floccule	Sudsiding velocity
PAC	Grayish white, turbid	White, loose, big	More fast	More fast
PFS	Brown yellow, turbid	Yellow, hard, big	More fast	Very fast
$FeCl_3$	Brown yellow, turbid	Little yellow, small	More slow	Slow
$Fe_2(SO_4)_3$	Brown yellow, turbid	Yellow, small	Slow	The slowest
PFSiS	Brown yellow, turbid	Yellow, hard, big	Very fast	Very fast

1) The ammount of flocculant added is 80 mg/L

4　结　论

(1) 加入一定量的 PFS 以后, PFSiS 的絮凝性能受 SiO_2 含量的影响较大。当 w_{SiO_2} = 0.014～0.020, PFSiS 絮凝剂对本实验所作的硅藻土悬浊液絮凝效果较好。

(2) Fe/Si 对 PFSiS 的絮凝效能也有很大的影响。保持 Fe/Si 为 0.5～1, 所制备的 PFSiS 具有很好的絮凝效果。

(3) PFSiS 的酸度对其絮凝性能有较大影响。pH 值低于 1.0 或高于 2.0, PFSiS 的絮凝性能都不理想。制备 PFSiS 较为合理的 pH 值, 一般应选择在 1.0～2.0, 以 pH = 1.5～1.8 为最好。

(4) 在制备 PFSiS 絮凝剂时, PS 的活化时间(即 PS 的聚合程度)对所制备的絮凝剂的絮凝性能有一定影响。PS 活化时间过长, PFSiS 的絮凝性能会有所降低。但选择几小时以内的活化时间, 对 PFSiS 絮凝性能的影响不大。

参考文献:

[1] 袁宗宣, 郑怀礼, 舒型武. 絮凝科学与技术进展[J]. 重庆大学学报, 2001, **24**(2): 143-147.

[2] 舒型武, 郑怀礼. 阳离子型有机絮凝剂研究进展[J]. 现代化工, 2001, **21**(10): 13-16.

[3] 郑怀礼, 龙腾锐, 袁宗宣. 聚合硫酸铁制备方法研究及其发展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, **1**(5): 21-28.

[4] 郑怀礼, 龙腾锐, 舒型武. 聚合硫酸铁絮凝剂絮凝机理分析[J]. 重庆环境科学, 2000, **22**(5): 51-54.

[5] 肖　锦, 杞永亮. 我国絮凝剂发展的现状与对策[J]. 现代化工, 1997, **17**(2): 52-55.

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net