

高浓度复合型聚铁硅絮凝剂 PFSS 和 PSFS 的形态分布研究

宋志伟

(黑龙江科技学院资源与环境工程学院, 哈尔滨 150027)

栾兆坤 贾智萍

(中国科学院生态环境研究中心, 环境水质学国家重点实验室, 北京 100085)

摘 要 采用紫外分光光度法、逐时络合比色法和红外图谱从不同角度对高浓度聚合硫酸铁硅和聚合硅酸铁的形态分布及转化规律进行了探讨。紫外吸收表明, 聚铁硅絮凝剂中主要以 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 等二聚体为主, 而且还有三聚体或其他聚合形态的存在; 逐时络合分析显示, 复合型聚铁硅体系中硅形态以 $\text{Si}(\text{c})$ 为主, 铁形态以 $\text{Fe}(\text{a})$ 和 $\text{Fe}(\text{c})$ 为主; 红外图谱证实高浓度聚铁硅是以羟桥为主结构连接的高分子复合物, 在 1100 cm^{-1} 附近 $\text{M}-\text{OH}-\text{M}$ 的振动证明有铁羟基及其聚合态存在, 且其形态区别于 PFS。

关键词 复合型聚铁硅絮凝剂 形态分布 紫外分光光度法 逐时络合比色

中图分类号 TQ314.253; O631.1 **文献标识码** A **文章编号** 1008-9241(2005)08-0038-05

Study on the species distribution of PFSS and PSFS

Song Zhiwei

(Institute of Resource & Environmental Engineering, Heilongjiang Science & Technology Institute, Harbin 150027)

Luan Zhaokun Jia Zhiping

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

Abstract Species distribution and transformation law of PFSS and PSFS were probed by some techniques such as ultraviolet spectrophotometric method, Fe-ferion complexation timed spectrophotometry and infrared spectrum method. The results showed that the main species in PFSS and PSFS were dimers $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ and $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, meanwhile some trimers or other species probably exist. According to Fe-ferion complexation timed spectrophotometry, silicate species were mainly $\text{Si}(\text{c})$, Fe-species are $\text{Fe}(\text{a})$ and $\text{Fe}(\text{c})$ in the Si-Fe system, the infrared spectrum indicated that the structure of this new flocculant was hydroxy-bridged, different from PFS, and the vibration of the $\text{M}-\text{OH}-\text{M}$ around 110 cm^{-1} also proved that its main species were polymers.

Key words compsite polyferric silicate sulfate; species distribution; ultraviolet spectrophotometric method; Fe-ferion complexation timed spectrophotometry

Fe(III)的水解聚合沉淀过程是十分复杂的, Flynn^[1]和 Spino^[2]提出了 4 步水解过程, 将水解产物的形态大致分为 3 类: 低分子量水解产物 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2^{4+}$, 多聚体 $\text{Fe}_n(\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_x^{(3n-m)}$ 和氧化物沉淀 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。Baes^[3]证实了 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 的存在, Biedemnn^[4]发现除了上述离子外还存在三聚体 $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$, 田宝珍^[5]的研究将聚合物分为 3 种形态, 即 $\text{Fe}(\text{a})$ 、 $\text{Fe}(\text{b})$ 和 $\text{Fe}(\text{c})$, 并认为其中 $\text{Fe}(\text{a})$ 、 $\text{Fe}(\text{b})$ 为活性组分, 对铝铁共聚物的研究表明, $\text{Fe}(\text{a})$ 随铁含量的增多变化不明显, 而 $\text{Fe}(\text{b})$ 的

量随着铁含量的增加而减少, 可见对 Fe(III)的形态分布存在着不同的观点^[6~8]。而且对于铁硅聚合物的形态研究则较少, 因此有必要借助于现代的分析鉴定手段, 深入研究铁盐类絮凝剂, 尤其是复合型铁盐絮凝剂的形态分布及作用机理, 以促进聚合铁类絮凝剂的制备及应用研究的发展。

本文主要借助于紫外分光光度法、逐时络合比色法和红外图谱从不同角度对制备的高浓度聚合硫

收稿日期: 2004-11-27; 修订日期: 2005-05-11

作者简介: 宋志伟 (1968~), 女, 博士, 副教授, 主要从事水污染治理方面的研究工作。E-mail: szwzcp@163.com

酸铁硅 (PFSS) 和聚合硫酸铁 (PSFS) 的形态分布及转化规律进行初步探讨。

1 实验仪器与方法

1.1 仪器与原料

仪器: HACH4000 紫外分光光度计, OR20N 型 pH 计, Nicolet Magna IR-750 型红外光谱仪 (USA) 及常规仪器。

药品: 0.2% 的 Ferron 试剂、20% 的 NaAc, 1% 稀 HCl, 将这 3 种试剂按 5:4:2 的比例混合制得比色液, 铁标准溶液 (1000 mg/L), 实验所用药品均为分析纯。

样品: 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 $\text{pH} = 1.0 \sim 1.50$ 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 24 h 后即可。其中 PFSS ($\text{Si/Fe} < 1.0$) 是以 6% 的水玻璃和聚合硫酸铁 ($B = 0.34$) 为原料制备的, Fe^{3+} 浓度在 1.20 mol/L 以上, SiO_2 浓度 0.8 mol/L, 二者浓度之和约 2.00 mol/L; PSFS ($\text{Si/Fe} > 2.0$) 是以 10% 的水玻璃和聚合硫酸铁 ($B = 0.34$) 为原料制备的, 其 SiO_2 浓度在 1.50 mol/L 以上, Fe^{3+} 浓度在 0.75 mol/L 左右, 二者浓度之和约为 2.30 mol/L。

PFSS 0.75 和 PSFS 2.0 两组液体样品可分别稳定存放 40~50 d 和 8~10 d, 絮凝性能较好, pH 适用范围宽, 氮磷去除效果好。

1.2 实验方法

紫外吸收测定: 将不同 Si/Fe 比的聚铁硅样品稀释 50 倍后于分光光度计 200~400 nm 区域内测其 ABS。

Ferron 逐时络合比色法: 用移液管移取 5.5 mL 比色液于 25 mL 比色管中, 用去离子水稀释至约 20 mL, 用进样器将适量的 PFSS 或 PSFS 样品加入, 再用去离子水稀释至刻线, 混合均匀, 移入 1 cm 的比色皿中, 1 min 内放入分光光度计中在 597 nm 处测其吸光度, 可得出铁的工作曲线, 借助于标准曲线可计算得出 3 种水解产物所占的摩尔百分含量, 即刻测定值为 Fe(a) (自由离子、单体或低聚体), 1~150 min 内为 Fe(b) (中等聚体), 其余部分为 Fe(c) (高聚体)。

红外光谱测定: 取少许聚硅酸 (PSA)、聚合硫酸铁 (PFS) 及稳定的 PFSS 0.75 样品分别放在载玻片上涂匀, 自然干化后置于 IR-750 型红外光谱仪下测

定, 波数范围 $600 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 复合型聚铁硅的紫外吸收

将不同 Si/Fe 比的聚铁硅样品分别在紫外可见分光光度计上测定 Fe(III) 溶液在 200~400 nm 区内紫外吸收情况, 如图 1 所示。由图 1 可见, 当 Si/Fe 比为 0 时, 即聚合硫酸铁样品, 其主要的吸收峰在 205 nm、240 nm、297 nm 和 300 nm 处, 说明其形态主要为单体即 Fe^{3+} 、 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, 而随着 Si 的加入, 曲线的形状发生了明显的变化, 在波长为 205 nm 和 240 nm 处的吸收峰变弱, 而在 335 nm 处的吸收峰增强, 这说明 Fe^{3+} 、 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 的量减少, 而二聚体 $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 的量增加, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 成为主要的存在形态。由图还可以看出, 对于不同 Si/Fe 比的样品, 在波长为 240~375 nm 之间曲线基本重合, 只是在 375~400 nm 之间呈现出较大的区别, 且在这一区间内随着 Si/Fe 比的增加, 吸收逐渐变弱, 而且在 335~400 nm 之间曲线均表现出较强的吸收, 说明可能存在三聚体或还存在于其他的聚合形态, 有待进一步探讨。

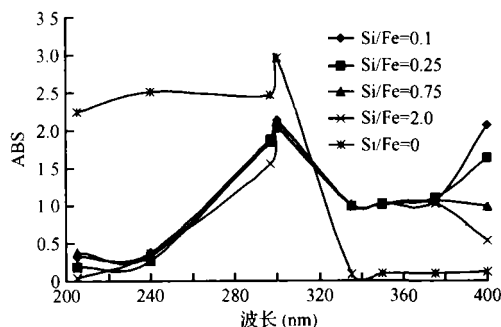


图 1 不同 Si/Fe 比时聚铁硅的紫外吸收曲线

Fig 1 Ultraviolet absorption curve of composite polyferric silicate sulfate with different Si/Fe

2.2 复合型聚铁硅的逐时络合比色分析

2.2.1 Si/Fe 比对 PFSS 硅铁形态分布的影响

由表 1 可见, 随着硅浓度的增加, Si(a) 明显减少, Si(b) 和 Si(c) 增多, 而且 Si(c) 增加较快, 这说明随着硅浓度的增加, 硅形态由以单体和高聚体为主逐渐转变为高聚体占绝对优势, Si(b) 增加的比较缓慢; 铁的形态变化则有所不同, 随着铁浓度的增加, 铁的形态变化不大, Fe(c) 呈缓慢增加的趋势, 而 Fe(a) 和 Fe(b) 则呈缓慢减少的趋势, 其特点是 Fe(b) 的量始终较少, 且随着 Si/Fe 比的增加, 铁形

态的变化趋势越来越小,这是因为在酸性条件下,尤其当 pH 值低于 2.0 时,铁由低聚态向高聚态转化的速度相当缓慢,造成 Fe(b) 的量少^[9],研究还发现,在加入 Ferron 试剂后,体系中存在 Si—Fe 和

Fe—Ferron 的配合平衡,而硅铁之间结合能力相对要强,故铁自由离子及单核羟基络合物不能立即与 Ferron 试剂反应,表现为 Fe(a) 的量降低,而 Fe(c) 的量增加。

表 1 Si/Fe 比对 PFSS 中硅铁形态分布的影响

Table 1 The influence of Si/Fe on species distribution in PFSS

Si/Fe	Si (mol/L)	Fe (mol/L)	硅形态 (%)			铁形态 (%)			Si(b) + Fe(b) (%)
			Si(a)	Si(b)	Si(c)	Fe(a)	Fe(b)	Fe(c)	
0.10	0.26	2.76	39.81	2.39	57.80	83.83	1.67	14.50	4.06
0.25	0.56	2.48	16.25	2.73	81.02	85.41	1.89	12.70	4.62
0.50	0.72	1.56	8.45	3.30	88.25	85.50	1.88	12.62	5.18
0.75	0.89	1.25	5.69	3.34	90.97	85.61	1.91	12.48	5.25
1.00	1.03	1.03	4.73	3.36	91.91	85.82	1.98	12.20	5.34

2.2.2 Si/Fe 比对 PSFS 硅铁形态分布的影响

将不同 Si/Fe 比的 PSFS 样品用 Ferron 法对其硅、铁的形态进行分析,结果见图 2 和图 3。

由图 2 可见,随着 Si/Fe 比的增加,在 PSFS 中的硅形态基本无变化,其中 Si(c) 含量占绝对优势,达 90% 以上, Si(b) 占 4% ~ 5%, 而 Si(a) 最少约占 3% ~ 4%, 这说明在高浓度的聚硅铁中硅形态以高聚物为主。

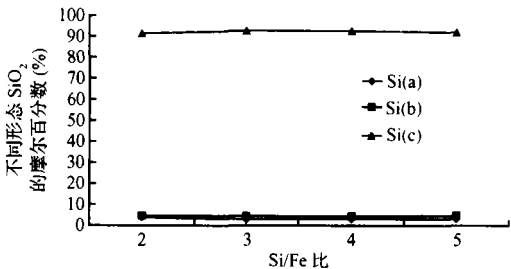


图 2 Si/Fe 比对 PSFS 中硅形态分布的影响

Fig 2 The influence of Si/Fe on Si-species distribution in PSFS

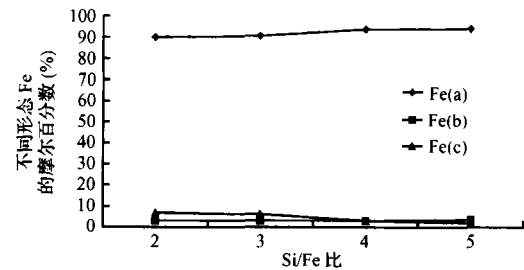


图 3 Si/Fe 比对 PSFS 中铁形态分布的影响

Fig 3 The influence of Si/Fe on Fe-species distribution in PSFS

由图 3 可见,随着 Si/Fe 比的增加,在 PSFS 中的铁形态有一些变化, Fe(a) 呈缓慢增加的趋势,而 Fe(c) 呈减少的趋势, Fe(b) 则基本不变,其中 Fe(a) 占 90% 左右, Fe(b) 占 3% ~ 4%, Fe(c) 占 2% ~ 7%, 这说明在高浓度的聚硅铁中铁形态以单体及低聚体为主。

很多研究都已证实^[10], 在硅的形态分布中, Si(b) 是最具反应活性的, 同样在铁的形态分布中最具反应活性的是 Fe(b), 通过以上分析可知, 硅的加入对铁的形态分布影响不大, 无论是对于 PFSS 样品还是 PSFS 样品, Fe(b) 的量变化都很小, 而 Si(b) + Fe(b) 的量却随着 Si/Fe 比的增加而逐渐增多, 由 Si/Fe 比为 0.10 时的 4.06 增加到 Si/Fe 比为 5.0 时的 8.15, 而且通过混凝实验可知, 其余浊也相应地由 1.18 NTU 降低到 0.26 NTU, 这说明在复合型聚铁硅絮凝剂中起到有效絮凝作用的活性组分不仅仅是 Fe(b), 还包括 Si(b), 应为二者之和 Si(b) + Fe(b). 因此将聚合铁和聚硅酸在特定条件下复合, 会产生很强的协同效应, 提高其絮凝能力。

2.3 复合型聚铁硅的红外图谱分析

2.3.1 聚硅酸 (PSA) 和聚合铁 (PFS) 的红外光谱分析

因本实验是用聚合铁和聚硅酸采用复合共聚工艺制得的高浓度聚合铁硅样品, 故首先对聚合铁和聚硅酸的红外特征进行分析。如图 4(a) 所示, 聚硅酸中的硅氧基团中硅氧间以共价键结合, 硅氧基团较大, 在 1082 cm⁻¹ 处有一极强的特征吸收峰, 为 Si—O—Si 的反对称伸缩振动, 在 955 cm⁻¹ 处为硅氧化合物的环振动, 据文献报道, 在 600 ~ 800 cm⁻¹

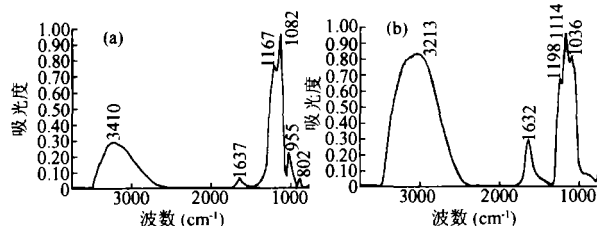


图 4 聚硅酸和 PFS 的红外光谱图

Fig 4 The infrared spectra of PSA and PFS

属于硅氧四面体的对称伸缩振动,表现为单离的 Si—O 键的特征吸收^[11]。由图 4 可见,在 802 cm^{-1} 处有一较弱的吸收峰,这说明单离的 Si—O 键较少,可见在聚硅酸中的反对称伸缩振动和环振动比较明显。

聚合铁的红外光谱见图 4(b),在波数为 3213 cm^{-1} 处有一强的宽吸收峰,是聚合铁中与铁离子相连的 —OH 和样品中吸附水分子中的 —OH 基团的伸缩振动产生的,在波数为 1632 cm^{-1} 处为水峰,是 H—O—H 的伸缩振动产生的,与文献报道的稍有位移^[12,13],可能是所用聚合铁的碱化度不同所致,而且与硫酸铁的谱图相比在波数为 3200~3400 cm^{-1} 处的峰变宽,峰面积增加,且峰形有明显的畸变,而每一个凸点均代表特定能量的氢键,故说明聚合硫酸铁中是以羟桥连接为主的聚合物,且其内部结合的羟基比较复杂。在图 4 中的 1036 cm^{-1} 处有明显的 Fe—O—H 的弯曲振动的特征吸收峰,在 1114 cm^{-1} 处有一强吸收峰,1198 cm^{-1} 处有一中等强度吸收峰,据相关资料分析^[14],它们可能是 Fe—OH—Fe 或 Fe—O—Fe 的弯曲振动,证明有聚合态存在。

2.3.2 复合型聚铁硅 (PFSS) 的红外光谱分析

将聚合硫酸铁和聚硅酸按 Si/Fe 比为 0.75 复合,制得聚铁硅样品,熟化 24 h 后进行红外测定,其谱图见图 5。由图 5 可见,PFSS 在 3220 cm^{-1} 和 1637 cm^{-1} 处的 2 个特征吸收峰峰形基本相似,只是峰的面积有所变化,可认为是分子中的 —OH 的伸缩振动和结合水分子 H—O—H 的弯曲振动,而在波数为 800~1200 cm^{-1} 峰形的变化比较明显 (见图 6),在 PFSS 中 955 cm^{-1} 的特征吸收峰消失,806 cm^{-1} 处的吸收峰明显减弱,这说明聚合后聚硅酸的形态发生了变化,单离的 Si—O 减少,而且硅氧的环振动减弱。同时在 PFSS 的光谱图中由 1120 cm^{-1} 的吸收峰取代了 PFS 图中的 1114 cm^{-1} 和 1198 cm^{-1} 的 2 个吸收峰,这说明聚合物的形态发生了变化,此峰可

能为 Fe—OH—Fe 或 Si—O—Fe 的振动,这说明聚合硫酸铁和聚硅酸复合后,PFSS 中的水解络合铁离子与共存的聚硅酸发生了反应生成铁硅聚合物。

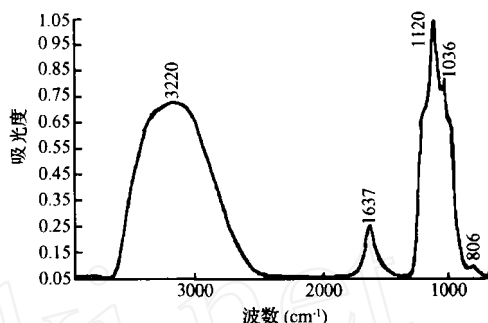


图 5 PFSS 的红外光谱图

Fig 5 The infrared spectrum of PFSS

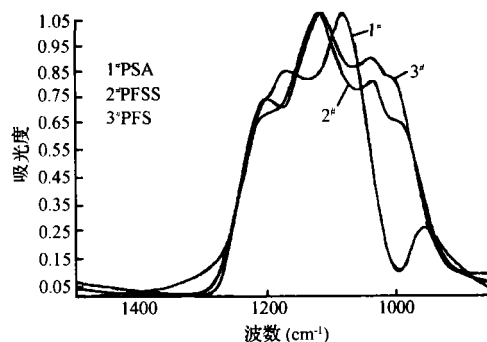


图 6 PSA、PFS、PFSS 的红外光谱图对比

Fig 6 Comparison of infrared spectra among PSA, PFS and PFSS

3 小 结

通过以上对聚铁硅絮凝剂的形态分布的研究,得出以下结论:

(1) 通过紫外吸收分析,在聚铁硅絮凝剂中主要以 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{2+}$ 等二聚体为主,且其含量基本不受 Si/Fe 比的影响,而且在 335~400 nm 的吸收表明,聚合体中还有三聚体或其他聚合形态的存在,其含量随 Si/Fe 比的增加而降低。

(2) 根据逐时络合比色法,在聚铁硅絮凝剂中其有效成分 Si(b) + Fe(b) 含量随 Si/Fe 的增加而逐渐增多,但总的来说该体系中硅形态以 Si(c) 为主,铁形态以 Fe(a) 和 Fe(c) 为主。

(3) 通过红外图谱分析可知,在高浓度聚铁硅是以羟桥为主结构连接的高分子复合物,3220 cm^{-1} 处的 —OH 的伸缩振动和 1637 cm^{-1} 处 H—O—H 弯

(下转第 87 页)

从表 4 可以得出如下结论: A 段曝气池、中沉池和 B 段曝气池处理 BOD_5 的稳定性较好; 三者的集中度评估结果都为 A, 说明工艺合理, 使得处理后 BOD_5 浓度能集中在一个相对稳定的范围之内; 三者的偏离度都为 B, 说明有个别的时点的浓度值偏高或者偏低从而影响到偏度大小; B 段曝气池差异度为 C, 说明出水的最大最小值相差大, 这一现象主要由最小值的时点浓度过低引起, 不能表明工艺存在问题。

污水处理厂的技术人员对工艺稳定性的判断为: 出水 BOD_5 全部达到国家标准, 出水水质稳定; A 段曝气池、中沉池和 B 段曝气池在评估时段内使用情况良好, 未发现异常; 个别时点由于暴雨径流的冲击使得进水水质波动较大。

比较评估系统得出的结论与污水厂技术人员的判断, 可以看到评估结论与技术人员的判断基本一致。

评估系统同时对 COD、SS、TP 和 TN 分别进行评估可以得出如下结论: 对 COD、SS 和 TN 的处理稳定性好, 而 TP 的处理效果不令人满意, B 段氧化沟的污泥龄大是导致处理 TP 稳定性差, 达标率低的主要因素。

5 结 论

(1) 对各单元构筑物稳定性的评估与污水处理厂的实际情况基本吻合, 因此评估是有效的。

(2) 评估过程中对各指标时间序列的散布特征

和稳定性描述与污水处理厂运行维护的技术人员得出的经验判断基本一致。

(3) 评估所选用的标准基本上是合理可行的。

建议在今后的工作中不断总结国内外污水处理厂的运行数据, 以不断修正评估标准, 另外, 还需要加强理论分析, 进一步从理论上解决评估方法的可靠性。

参 考 文 献

- [1] Enos L. Stover, Christopher K. Campana. Computerized biological treatment operational process control. *Water Science and Technology*, **1991**, (24): 323~330
- [2] Gosta Ladiges, Artur Mennerich. Application and experience with expert systems for the operation of wastewater treatment plants. *Water Science and Technology*, **1996**, (33): 265~268
- [3] K. Koskinen. Expert system as a top level controller for activated sludge process. *Water Science and Technology*, **1989**, (21): 1809~1812
- [4] Gosta Ladiges, Rolf Kayser. On-Line and off-line expert systems for the operation of wastewater treatment plants. *Water Science and Technology*, **1993**, (28): 315~323
- [5] H. ødegaard, A. E. Skråvseth. An evaluation of performance and process stability of different processes for small wastewater treatment plants. *Water Science and Technology*, **1997**, (35): 119~127
- [6] 周概容. 统计学原理. 天津: 南开大学出版社, **1999**

(上接第 41 页)

曲振动, 表明有结构羟基存在, 在 1100 cm^{-1} 附近 $M-OH-M$ 振动证明有铁羟基及其聚合态存在, 且其形态区别于 PFS, 其具体的结构特征还有待进一步研究。

参 考 文 献

- [1] Flynn, C. M. Jr. The hydrolysis of inorganic iron (III) salts. *Chem. Rev.*, **1984**, 84: 31~32
- [2] Spiro T. G., Allerton S. E., Renner J. The hydrolytic polymerization of iron. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 88 (12): 2721~2726
- [3] Baes C. F. J. R. The hydrolysis of cations. *Wiley Interscience*, **1976**, 38 (4): 156~159
- [4] Biedemann G. R. The hydrolysis of some tripositive ions. *Recl Trav. Chim.*, **1959**, 75: 716~720
- [5] 田宝珍. 铝铁共聚合絮凝剂的研制及应用. *工业水处理*, **1998**, 18 (1): 17~19
- [6] 许佩瑶, 卢素焕, 张振声, 等. 聚硅酸金属盐类混凝剂的

絮凝机理研究. *环境科学研究*, **2000**, 13 (6): 26~29

- [7] 宋永会, 岳钦艳, 高宝玉. Ferron 逐时络合比色法研究聚硅硫酸铁中铁的形态. *油气田环境保护*, **1997**, 7 (4): 4~7
- [8] 王东升, 汤鸿霄. 复合无机高分子絮凝剂的形态分布特征. *环境科学*, **2001**, 22 (1): 94~97
- [9] 田宝珍, 汤鸿霄. Ferron 逐时络合比色法测定 $Fe(III)$ 溶液中聚合物的形态. *环境化学*, **1989**, 8 (4): 27~29
- [10] Yokoyama T., Tokashi Y., Tanutani T. Retarding and accelerating effects of aluminum on the growth of polysilicic acid particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1991**, 141 (2): 559~562
- [11] 唐永星, 杨琨, 吴绍情, 等. 聚硅离子与聚铝离子在稳定胶体中的相互作用. *环境化学*, **1997**, 16 (1): 60~63
- [12] 刘万毅, 吴尚芝. 复合增聚型铁铝无机高分子絮凝剂 PAFCs 的红外光谱研究. *宁夏大学学报*, **1996**, 17 (2): 36~41
- [13] 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. *山东大学学报*, **1999**, 34 (2): 198~201
- [14] 田宝珍, 汤鸿霄. 聚合铁的红外光谱和电导特征. *环境化学*, **1990**, 9 (6): 70~79