

聚铝铁硅絮凝剂的合成方法及其混凝效能¹⁾

栾兆坤

(中国科学院生态环境研究中心, 国家重点环境水化学实验室, 北京, 100085)

刘振儒 赵春禄

(山西大学环境科学系, 太原, 030006)

摘 要

采用硅酸钠碱化聚合方法制备聚铝铁硅絮凝剂, 研究它们的 pH 弛豫规律及其稳定性, 并通过流动电流测定了其电动特性, 最后进行了混凝除浊(富里酸)效果对比研究, 初步得到了稳定性及絮凝效果均较好的聚合铝铁硅絮凝剂的工艺合成方法。

关键词: 聚合铝铁絮凝剂, 合成制备方法, 流动电流, 絮凝效能。

近年来, 无机高分子絮凝剂的研究开发已成为热点^[1,2]。为适应不同水质深度净化处理技术的需求, 我们在聚合铝(PAC)与聚合铁(PFC)基础理论及应用研究的基础上, 研制开发了铝、铁共聚型无机高分子絮凝剂(PAFC), 并已证实 PAFC 在某些水处理过程中的混凝沉淀特性优于 PAC^[3,4]。

本文采用硅酸钠作为碱化聚合剂, 制备了不同 Al/Fe 比(摩尔比)及碱化度的聚合铝铁硅絮凝剂, 并研究了它们在熟化聚合过程中 pH 变化及其稳定性。通过流动电流(SC)的测定验证其所具有的电动特性, 同时应用各种复合型聚铝铁硅絮凝剂对高浊含富里酸的模拟悬浊液进行了除浊脱色的对比研究。本文目的是在已有的研究基础上, 进一步研究探讨聚合铝铁絮凝剂的制备方法和最佳混凝效果, 为进一步提高聚合铝铁絮凝剂的混凝效能选择最佳合成制备方法, 并为聚合铁成为新型经济、稳定、高效的工业产品提供基础实验研究数据。

1 材料与方法

1.1 各种复合型絮凝剂的制备

各种复合型聚合铝铁絮凝剂制备过程如下: (1) 以 NaOH 碱化聚合制备不同 Al/Fe 比的聚合铝铁; (2) Na₂SiO₃ 碱化聚合制备不同 Al/Fe 比的聚合铝铁硅; (3) 以 NaOH 与 Na₂SiO₃ 复合碱化制备不同 Al/Fe 比的聚合铝铁。上述三种制备方法是在 250ml 的锥形瓶中, 定量移取 AlCl₃ 或 FeCl₃ (0.5mol·l⁻¹) 溶液, 在快速搅拌的同时用酸式滴管滴加

1) 国家自然科学基金资助项目(批准号: 29477280)

FeCl_3 ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) 溶液, 使之混合均匀, 使 Al/Fe 摩尔比分别为 $10:1$, $10:3$, $10:5$, $10:7$, $10:10$, $7:10$, $5:10$, $3:10$, $1:10$. 然后在一定加温及剪切条件下向各铝铁混合液中滴加 NaOH 或 Na_2SiO_3 ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) 溶液, 最后使共聚物溶液的碱化度为 $1.0-2.0$. 另以 Na_2SiO_3 碱化聚合制备聚合硅酸铝和聚合硅酸铁, 方法同上. 聚合物碱化度为 $1.0-2.0$.

1.2 流动电流测定

方法同前^[5], 将 SC-2300 型流动电流检测器探头和 pH 电极置于 2L 清水 (自来水与蒸馏水, $1:1$) 中, 定速搅拌过程中定量投加絮凝剂, 检测其流动电流 (SC) 输出值及 pH 的变化, 或固定投加量, 分别用 HCl 或 NaOH 降低或提高 pH 值, 检测 SC 变化.

1.3 模拟悬浊水样与絮凝实验

实验采用试剂级高岭土和 8% 的富里酸溶液 (FA), 用 $1:1$ 的自来水: 蒸馏水分别调配成含高岭土 $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 或含富里酸 $40 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 的模拟悬浊水样. 悬浊原水的浊度为 30 NTU, 色度为 0.285, UV 为 1.57, pH 为 7.4. 混凝实验是在日本协和六联絮凝搅拌机上进行, 每次悬浊液量为 500 ml. 程序为: 快搅 ($200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 刻度 9), 过程中定量投加絮凝剂, 30 s 后转入慢搅 ($40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 10 min, 静置 10 min 后, 取上澄液测定余浊、色度、UV 及 pH. pH 采用 ORION-720 型精密 pH 计, 浊度采用 NDH-20 型光散射浊度仪, 色度采用 ORION 比色计 (波长 430 nm), FA, UV 在岛津 UV-120-20 分光光度计上进行 (波长 254 nm). 由系列标准 FA 与 UV 测定结果表明, 在 FA 为 $0-20 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 范围内, FA 含量与其吸收值呈线性相关关系. 因此, 通过 UV 测定可直接反映絮凝去除 FA 状况.

2 结果与讨论

2.1 各种铝铁絮凝剂熟化过程中的 pH 变化及其稳定性

各种铝铁复合絮凝剂溶液的 pH 值随熟化时间的变化曲线如图 1 所示. 从图 1 (左) 和图 1 (右) 可见, 铝铁或铁铝共聚物在熟化初期 (2d 内), pH 随时间的弛豫变化均较为明显, 或趋于升高或降低, 取决于溶液 Al/Fe 比值, 之后逐渐趋于平衡状态. 总的变

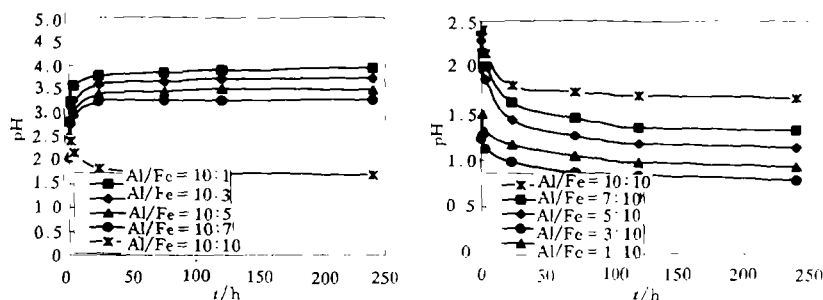


图 1 不同 Al/Fe 摩尔比的聚合铝铁硅絮凝剂的 pH 随时间的弛豫变化

Fig. 1 pH changes of polyaluminum-ferric-silicate flocculants with different Al/Fe ratios as a function of time

化规律是, $\text{Al/Fe} < 10:10$ 共聚物 pH 随时间呈升高趋势, 相反, $\text{Al/Fe} \geq 10:10$ 共聚物 pH 呈下降趋势. 即以 $\text{Al}(\text{III})$ 为主而改变溶液中的 Fe 含量的比例, 溶液 pH 趋于向 PAC 溶液 pH 的变化. 即 pH 随熟化时间呈升高趋势, 但随 $\text{Fe}(\text{III})$ 含量比例的增加而逐渐降低. 当以 $\text{Fe}(\text{III})$ 为主改变溶液中的 $\text{Al}(\text{III})$ 含量比例时, 溶液 pH 趋于向 PFC 溶液 pH 的变化, 即 pH 随时间呈降低趋势, 但随 $\text{Al}(\text{III})$ 含量比例增加而逐渐升高.

上述结果清楚地表明, 铝铁或铁铝聚合物的 pH 弛豫现象明显取决于铝、铁的酸度. 合成制备的初期, 铝铁聚合反应并未达到真正化学平衡状态, 需要较长时间进行聚合调整. 对于以 $\text{Al}(\text{III})$ 为主的铝铁聚合物, 由于 $\text{Fe}(\text{III})$ 的酸度较低, 因此, 铁的加入使聚合溶液 pH 降低, 之后铝铁聚合物进入聚合调整阶段, 但 pH 最后趋于向铝的水解聚合规律方向调整. 对于以 $\text{Fe}(\text{III})$ 为主的铁铝聚合物, 由于 $\text{Al}(\text{III})$ 的酸度较弱, 因此, 铝的加入使聚合溶液 pH 升高, 但 pH 最终趋于向铁的水解聚合规律方向调整. 对于其它系列的铝铁共聚物, 熟化过程 pH 的变化同样也遵循以上规律. 但 SiO_3 碱化的共聚物, 复合溶液 pH 一般随 Si 含量增多而升高.

在熟化期间观察各种铝铁共聚物的稳定性, 发现在 Al/Fe 共聚系列中, $\text{Al/Fe} < 10:5$ 或 $\text{Al/Fe}:\text{Si} > 10:3$ 的聚合溶液较不稳定, 一月内都有沉淀生成. 而其它碱化聚合体系在长期熟化期间溶液无任何沉淀生成, 表明这些共聚溶液体系较稳定.

2.2 各种复合型絮凝剂流动电流的测定

图 2 是向清水中投加不同 Al/Fe 摩尔比的聚合铝铁硅复合型絮凝剂的流动电流 (SC) 响应值随投加浓度的变化. 由图 2 可见, SC 响应值随投加剂量增加而逐渐升高, 但在相同投加剂量条件下, 同一系列的聚合铝铁硅复合型絮凝剂则随 Al/Fe (摩尔比) 增加表现出更高的 SC 响应值, 而且 Fe 含量愈多, 对 SC 响应值的影响也愈大. 这种现象在 SC 所代表的等电点 ($\text{SC}=0$) 时表现尤为突出, 为达到等电点状态, Al/Fe (摩尔比) 较大时所需投加量相对较少, 而 Al/Fe (摩尔比) 较小时, 所需投加量则相对较大. 此外, 以硅酸钠碱化聚合 PAC ($B=2.0$) 溶液, 在相同碱化聚合条件下, 其 SC 值明显高于聚合

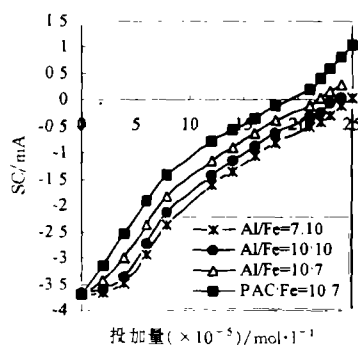


图 2 不同 Al/Fe 比的聚合铝铁硅絮凝剂的 SC 响应值随投加量的变化

Fig. 2 Streaming current values of polyaluminum-ferric-silicate flocculants with different Al/Fe ratios as a function of the dosages

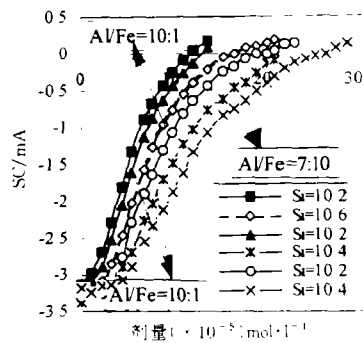


图 3 不同 Si 含量的聚合铝铁硅絮凝剂的 SC 响应值随投加量的变化

Fig. 3 Streaming current values of polyaluminum-ferric-silicate flocculants with different Si contents as a function of the dosages

铝铁硅的 SC 值. 通过上述流动电流(SC)的检测, 直接地证实了聚合铝铁硅絮凝剂在投加水中后的水解聚合形态所带电荷状况, 即随着铁含量逐渐增大, 絮凝剂的水解聚合形态所带电荷逐渐减小, 表明影响聚合铝铁絮凝剂的水解聚合形态电荷主要是由于铁离子所致, 由于 $\text{Fe}(\text{III})$ 的水解聚合速度极快, 且羟桥键 $[\text{Fe}_x(\text{OH})_x]^n$ 在水解聚合过程中易向氧桥键转化 $[\text{Fe}_x(\text{OH})_{y-1}]^{n-1+}$ 而导致电荷降低^[6], 故其随 $\text{Fe}(\text{III})$ 比例增加, 聚合铝铁硅絮凝剂的电荷量也相对降低.

图 3 是以不同比例的 Na_2SiO_3 碱化聚合的聚合铝铁硅絮凝剂的流动电流 (SC) 响应值随投加剂量的变化. 由图 3 可见, 随硅酸比例增大, 其 SC 值降低, 表明硅酸含量对聚合铝铁絮凝剂水解聚合物的电荷也具有较明显的影响, 这主要是以硅酸钠作为碱化聚合剂, 虽然有利于碱化聚合作用但同时也引入了硅酸阴离子 (SiO_3^{2-}). 因此, 随碱化聚合剂含量增加, 而引入的硅酸阴离子也增多, 自然导致其 SC 值降低, 即聚合铝铁硅的水解聚合形态的电荷降低.

当向水中投加 $2 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 聚合铝铁硅絮凝剂后, 充分混合并在流动电流值稳定不变时, 逐渐滴加 HCl 或 NaOH 而检测其 SC 值随 pH 的变化, 结果如图 4 所示.

在向水中分别定量投加两种不同 Al/Fe 比的聚合铝铁硅絮凝剂后, 在 pH7.2 时达到稳定的 SC 值, 分别为 -0.85 和 -1.33mA, 在此基础上用稀酸或碱逐渐降低或升高溶液 pH 值. 由图 4 可见, SC 响应值随 pH 降低或升高而不断上升或下降, 在酸性 pH 条件下, SC 值呈上升趋势, 反之则相反. 这些结果与絮凝过程中所检测絮体颗粒的 ζ 电位值变化规律是一致的, 反映了水中不同配比的聚合铝铁硅絮凝剂的水解形态所带电荷随 pH 的变化状况, 即水解形态电荷随 pH 升高而逐渐下降, 尤其在 $\text{pH} > 7$ 下降较为迅速. 同时可见, Al/Fe=7:10 聚合铝铁硅絮凝剂的 SC 值明显低于 Al/Fe=10:7 聚合铝铁硅絮凝剂的 SC 值, 这也进一步表明高比例 Al/Fe 的聚合铝铁硅絮凝剂水解形态所拥有的电荷明显高于低比例, 即 $\text{Fe}(\text{III})$ 对聚合物电荷的影响较为明显.

2.3 各类复合型聚合铝铁絮凝剂的混凝实验

用不同 Al/Fe 比的聚合铝铁硅复合型絮凝剂的凝聚除浊和去除 FA 的结果综合概括于图 5. 由图 5 可见, 无论是除浊还是去除 FA, 在低剂量范围 ($< 1 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) 内, 随铁含量增多, 凝聚絮凝效果逐渐降低. 随投加剂量增大, 不同比例的聚合铝铁硅絮凝剂的有效混凝区域都逐渐展宽, 在投加剂量为 $2 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 时, 它们的凝聚除浊和去除 FA 的效果大致相同, 浊度去除率达到 95% 以上, FA 去除率也可达 90% 以上, 但要在投加剂量为 $4 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 以上.

图 6 是在 Al/Fe 比固定时 (10:7), 不同硅酸 (Si) 比例对聚合铝铁硅絮凝剂凝聚聚

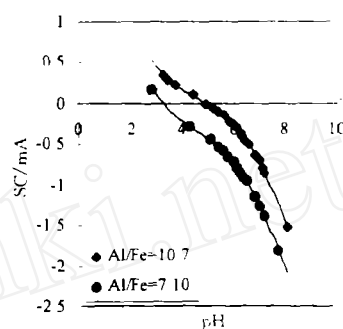


图 4 两种不同 Al/Fe 的聚合铝铁硅絮凝剂的 SC 响应值随 pH 的变化

Fig. 4 Streaming current values of polyaluminum-ferrie-silicate flocculants with different Al/Fe ratios as a function of pH

凝除浊及去除 FA 的影响. 由图 6 清楚地看出, 不同 Al/Fe : Si 在有效凝聚区域上的明显差异. 随硅酸 (Si) 比例增大, 絮凝剂的凝聚絮凝除浊及去除 FA 都明显地降低.

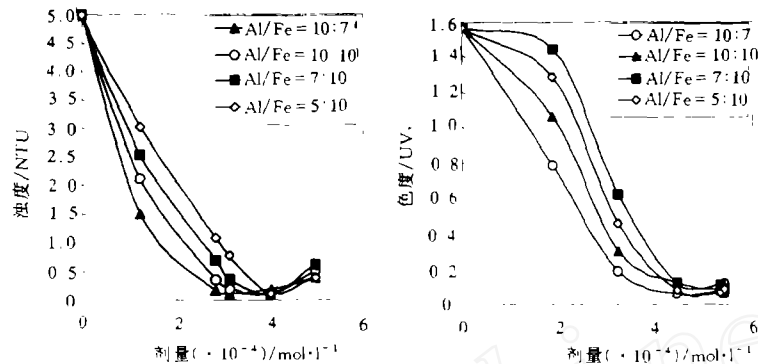


图 5 不同 Al/Fe 比聚合铝铁硅絮凝剂凝聚除浊及去除富里酸的结果

Fig. 5 Removal effects for turbidity and FA by coagulation and flocculation with the polyaluminum-ferrie-silicate flocculants with different Al/Fe ratios

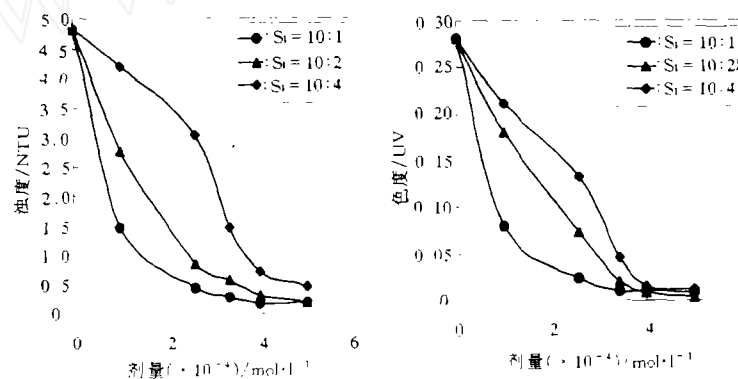


图 6 不同硅酸比例的聚合铝铁硅絮凝剂凝聚除浊及去除富里酸的结果

Fig. 6 Removal effects for turbidity and FA by coagulation and flocculation with the polyaluminum-ferrie-silicate flocculants with different Si ratios

综合上述流动电流与絮凝除浊及去除富里酸的实验结果, 清楚表明各种不同 Al/Fe 及硅酸比例的聚合铝铁硅絮凝剂均具有较好的凝聚絮凝效果. 尤其实验观察到, 其生成的絮体颗粒比聚合铝较快而大, 且随硅比例增加而愈明显. 聚合铝铁絮凝剂在较低投加量时所显示的高效除浊效能, 主要是由于絮凝剂与颗粒表面发生的电中和/吸附凝聚脱稳及粘附架桥综合作用所致, 而在去除富里酸 (FA) 时, 絮凝剂则要在高剂量时才能生成絮体, 迅速沉降并达到最佳混凝去除效果. 这主要是由于絮凝的水解形态要在一定剂量条件下, 才与 FA 发生明显络合沉淀反应或需生成一定数量的三羟基铝铁凝胶微粒才对可溶性 FA 具有明显的吸附作用. 不同 Al/Fe 摩尔比与硅酸含量对其凝聚絮凝效果的影响与其流动电流 (SC) 值是一致的, 表明在制备合成聚合铝铁硅絮凝剂过程中, Fe (■) 和

SiO_3^{2-} 阴离子比例对其絮凝剂水解聚合形态电荷影响较大, $\text{Fe}(\text{III})$ 和 SiO_3^{2-} 比例过高, 将导致絮凝剂的电中和/吸附凝聚脱稳作用降低. 因此, 需要进一步深入研究并选择最适宜的 Al/Fe 及硅酸比例, 才能达到最佳絮凝效果.

3 结论

通过上述实验结果表明, 对聚合铝铁硅絮凝剂电动特性及其絮凝效能影响显著的是 $\text{Fe}(\text{III})$ 和 Si 的比例, $\text{Fe}(\text{III})$ 和硅酸阴离子含量增加, 导致合成制备的絮凝剂电中和能力降低, 絮凝效能下降. 因此, 在合成制备这类絮凝剂时, 只有选择控制适宜的铁及硅酸比例, 才能获得最佳絮凝效能.

参 考 文 献

- [1] 栾兆坤, 汤鸿霄, 聚合铝的凝聚絮凝特征及作用机理. 环境科学学报, 1992, 12 (2) : 129—137
- [2] 汤鸿霄, 无机高分子絮凝剂的基础研究. 环境化学, 1990, 8 (3) : 1
- [3] 赵春禄, 马文林, 刘振儒等, $\text{Al}(\text{III})$ 与 $\text{Fe}(\text{III})$ 溶液共聚合研究. 环境化学, 1996, 15 (1) : 36—40
- [4] 赵春禄, 刘振儒, 马刚平等. 铝、铁共聚作用的化学特征及晶貌研究. 环境科学学报, 1997, 17 (2) : 154—159
- [4] 栾兆坤, 曲久辉, 汤鸿霄, 聚合铝的形态稳定性及其电动特性的研究. 环境化学, 1997, 16 (6) : 506—514
- [4] 常青, 汤鸿霄, 聚合铁的形态特征和凝聚-絮凝机理. 环境科学学报, 1985, 5 (2) : 185—194

SYNTHETIC METHOD AND COAGULATION-FLOCCULATION OF POLYALUMINUM-FERRIC-SILICATE FLOCCULANTS

Luan Zhaokun

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

Liu Zhenru Zhao Chunlu

(Department of Environmental Sciences, Shanxi University, Taiyuan, 030006)

ABSTRACT

A synthetic method of polyaluminum-ferric-silicate flocculant was studied by the neutralizing and polymerizing with silicate. The pH relaxation and stability of the flocculant were investigated. Its electrokinetics and flocculation effect were studied by the streaming current and jar test. A synthetic method of the polyaluminum ferric silicate flocculant with chemical stability and good flocculation effect were obtained.

Keywords: polyaluminum-ferric-silicate flocculant, synthetic method, streaming current, jar test.