

文章编号:2095-0411(2017)02-0017-06

新型聚硅铁锌的混凝性能及应用

许霞,严雪琦,王利平

(常州大学 环境与安全工程学院,江苏 常州 213164)

摘要:以水玻璃、硫酸亚铁、硫酸锌及氯酸钠为原料,用共聚法制备聚硅铁锌混凝剂(PSFZn),观察 PSFZn 的形态、结构、Zeta 电位及混凝性能,并对其混凝机理进行初步探讨。结果表明: $n(\text{Fe})/n(\text{Zn})=4$ 的 PSFZn(PSFZn4)所呈现的团簇及片层结构能增大其比表面积,从而增强其混凝性能;同时聚硅铁锌中的 Si 和 Fe、Zn 打破了铁盐、锌盐和聚硅酸本身的聚合成键模式, Si—O—Si、Fe—O—Fe、Zn—O—Zn 形成了 Si—O—Fe、Si—O—Zn 键;此外,PSFZn4 在 $\text{pH}<3.14$ 时 $\zeta>0$,该阶段 PSFZn4 以电中和、脱稳为主要混凝作用;当 $\text{pH}>3.14$ 时 $\zeta<0$,且随 pH 的进一步增大其负电性就越强,此时 PSFZn4 主要以吸附架桥及网捕作用为主。通过对实际水样的去除效果对比,发现 PSFZn4 要远优于聚硅铁(PSF)、聚合硫酸铁(PFS)和聚合硫酸铁铝(PFA)。

关键词:聚硅铁锌(PSFZn);混凝性能;无机高分子

中图分类号:TQ 31

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2017.02.004

Coagulation Mechanism and Application Research of New Polysilicate-Ferric-Zinc(PSFZn) Coagulant

XU Xia, YAN Xueqi, WANG Liping

(School of Environmental and Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: A new type of inorganic coagulant, Polysilicate-ferric-zinc(PSFZn) was prepared using water glass, ferrous sulfate, zinc sulfate and sodium chlorate with co-polymerized method. The morphology, structure, zeta potential and coagulation performance of PSFZn were discussed. The results show that the cluster and lamellar structure of Polysilicate-ferric-zinc, prepared at 4 of Fe/Zn mol ratio (PSFZn4), possessed large specific area which would strengthen coagulation performance. At the same time, Si—O—Fe bond and Si—O—Zn were formed between Si, Fe and Zn which changed the growth model of Fe—O—Fe, Zn—O—Zn and Si—O—Si respectively. In addition, the coagulation performance of PSFZn4 mainly depended on charge-neutralization when $\text{pH}<3.14$ with positive ζ value and adsorption-bridging/sweeping action when $\text{pH}>3.14$ with negative ζ value. PSFZn4 displayed better coagulation efficiency on the water treatment than Polysilicic-ferric(PSF), Polyferric sulfate (PFS) and Poly-ferric-aluminium sulfate (PFA).

Key words: polysilicate-ferric-zinc(PSFZn); coagulation mechanism; inorganic coagulant

随着工业及经济的高速发展,水资源和水环境问题日益严重。混凝是水处理中最普遍、最重要的单元工艺,且无机混凝剂在该工艺中起着关键作用^[1]。复合高分子硅-金属盐类混凝剂如硅铝类^[2-3]、硅铁类^[4-6]是

收稿日期:2016-05-17。

基金项目:江苏省高校自然科学基金项目(14KJB10002)。

作者简介:许霞(1982—),女,江苏常州人,博士,讲师,主要从事水处理材料的研发与应用研究。通讯联系人:王利平(1960—),E-mail: wlp@cczu.edu.cn

20 世纪 90 年代初开发的一类新型无机高分子混凝剂,其将阳离子(Fe^{3+} 或 Al^{3+})与阴离子高分子活化硅酸助凝剂有机结合起来^[7-9]。铝盐由于残余铝具有直接的生物毒性,所以硅铁类成为研究热点。由于锌元素和铁元素一样,对人体基本无毒害作用且其在饮用水中的标准要比铁盐宽松,同时含锌的混凝剂具有一定的电势中和及吸附架桥能力使得目前锌盐的使用受到了较多地关注^[10-12]。但是到目前为止,对高分子铁锌类混凝剂混凝机理的探讨主要通过标准混凝试验来间接研究,本实验采用共聚工艺制备 PSFZn 混凝剂,探讨其微观结构、电性及混凝性能,并对 PSFZn 的混凝机理进行初步探讨,以期 PSFZn 混凝剂的应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 主要仪器及试剂

HJ-4A 型数显恒温多头磁力搅拌器、ZR4-6 自动控制六联搅拌仪、Q2010 浊度仪(美国)、T6 新世纪紫外/可见分光光度计、S-570 扫描电子显微镜(SEM)、Nano-Z Zeta 电位分析仪、IR438 红外光谱仪。

水玻璃($\rho=1.21 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, $w(\text{SiO}_2)=21\%$, $m=3.16$)、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NaClO_3 、 H_2SO_4 均为工业级原料;自制的 $n(\text{Fe})/n(\text{Si})=1$ 的聚硅铁(PSF),工业级别聚合硫酸铁(PFS),聚合硫酸铝铁(PFA)。

1.2 PSFZn 混凝剂的制备

水玻璃质量分数稀释至 $w(\text{SiO}_2)=5\%$,在高速磁力搅拌的作用下滴入硫酸将水玻璃 pH 调节至 3.0,在常温下活化一定时间后制备出聚硅酸(PS)。然后,在高速搅拌的状态下,按金属盐 $n(\text{M})/n(\text{Si})=1$,不同 Fe/Zn 的物质的量比,将定量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解到硫酸中,同时在温度 40°C 及 100r/min 的搅拌速度下与聚硅铁(PS)快速混合,并加入 NaClO_3 ,随后适当调节其碱化度,聚合 1h 后得到液体聚硅铁锌混凝剂,将其用去离子水稀释成 Fe+Zn 的浓度为 0.2mol/L 并熟化 24h 后储备待用,混凝剂的有效成分以金属盐计。

1.3 PSFZn 的混凝实验方法

混凝水样采用高岭土和腐殖酸进行模拟,高岭土和腐殖酸贮备液的质量浓度分别为 20mg/L 和 5mg/L 。实际水样为常州科教城内湖泊水,水质特征如下:浊度为 $42.6\sim 46.8\text{NTU}$, $t=22^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7.25\sim 7.64$, UV_{254} 为 $0.151\sim 0.165\text{cm}^{-1}$, COD_{Mn} 指数为 $6.52\sim 7.43\text{mg/L}$ 。

混凝实验采用烧杯实验法,向 ZR4-6 型自动控制六联搅拌仪的每个烧杯中加入 1L 水样。在 200r/min 快速搅拌下向每个烧杯中加入不同投量的混凝剂,快搅 1min 后转入 40r/min 的搅拌速度下搅拌 10min,静置沉降 10min 后取其上清液进行相关的水质检测,浊度采用浊度仪直接分析, UV_{254} 需将上清液用 $0.45\mu\text{m}$ 的滤膜过滤后,再用分光光度计测定。

1.4 PSFZn 的分析方法

1.4.1 形态分析

将粉末状固体混凝剂置于扫描电镜(SEM)下观察拍照。SEM 是研究固体物质表面形态结构的主要工具,它不仅给人以直观形象,还能提供一些定量数据,如在 15kV 下,可以观察到最小尺寸为 1nm ,在 1kV 下为 3nm 。

1.4.2 傅里叶红外分析

将混凝剂液体样品在 50°C 下烘干,制得固体样品,以溴化钾做本底,采用压片法,用傅立叶红外光谱仪测其红外谱图,采用 2cm^{-1} 的分辨率,扫描 10 次,扫描范围 $400\sim 4\ 000\text{cm}^{-1}$ 。

1.4.3 电性分析

将代测样品稀释成浓度为 $1 \times 10^{-2}\text{mol/L}$ 的溶液,置于电位分析仪的样品池中进行多次电位测定;同时用 Zeta Probe 电位仪测量其对应 pH 下的胶体的表面电位 ζ 电位值,采用 0.5mol/LHCl 和 0.5mol/L

NaOH 进样进行 pH 的调节。仪器参数:有效电压为 149V,温度为 25℃。

2 结果与分析

2.1 PSFZn 制备的影响因素

2.1.1 Fe/Zn 物质的量比的影响

分析在相同条件下制备不同 $n(\text{Fe})/n(\text{Zn})$ 的 PSFZn 的混凝效率,实验结果如图 1 所示。

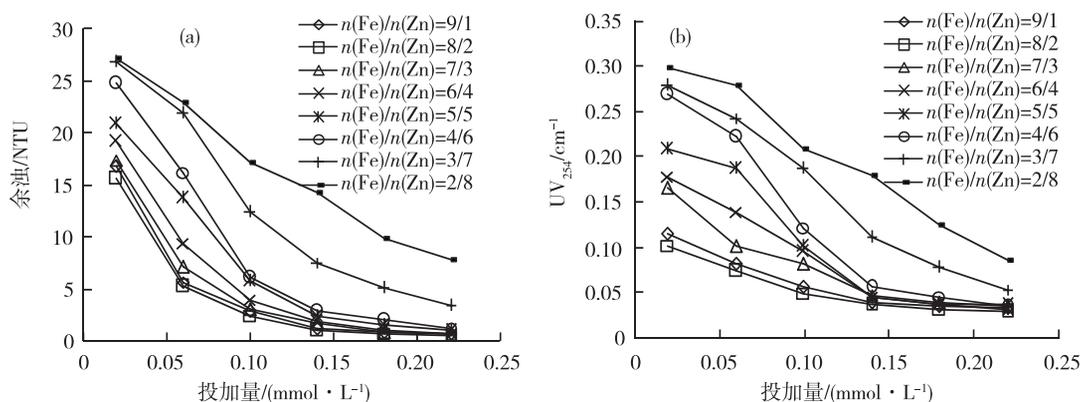


图 1 $n(\text{Fe})/n(\text{Zn})$ 对聚硅铁混凝效果的影响

通过对浊度和有机物的去除发现 PSFZn₄ 的去除效率最佳,远优于其他不同 $n(\text{Fe})/n(\text{Zn})$ 的 PSFZn,其浊度及 UV₂₅₄ 的去除率高达 99.8% 和 89.7%;且随着 $n(\text{Fe})/n(\text{Zn})$ 中锌含量的进一步增加,其去除效率也将逐渐减小。同时,硫酸锌不但可以提高硅铁无机高分子混凝剂的混凝效果,而且可以在一定程度上延缓聚硅铁混凝剂的凝胶时间,使其能够大幅度的提高稳定时间,同时混凝剂的使用量也一定幅度地减少^[13]。

2.1.2 合成时间的影响

配制高岭土和腐殖酸水样,原始浊度和 UV₂₅₄ 分别为 17.69NTU 和 0.287cm⁻¹。控制 $n(\text{Fe})/n(\text{Zn})$,观察制备过程中不同的合成时间对 PSFZn 混凝效果的影响。

图 2 显示合成时间同样对 PSFZn 的混凝效果有着较大的影响。在 1h 内,投量为 0.06mmol/L 时,随着时间的增加,PSFZn 的聚合效果及混凝效果就越好;但是在中温下合成时间过长不利于 PSFZn 的混凝效率。PSFZn 中的聚硅酸随着合成时间的延长,其聚合能力也就越强,能形成更大的分子量,但同时稳定性能也就迅速下降;故为了获取强稳定性能且高去除效率的 PSFZn,必须控制好制备过程中的合成时间。由于合成温度与合成时间之间存在较强的交互作用,认为中温 40℃ 下 1h 是最佳的合成时间^[6]。

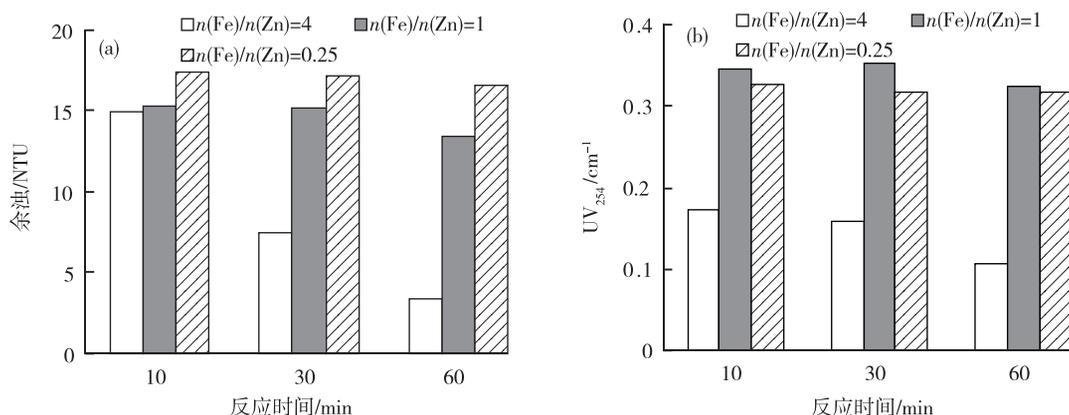


图 2 合成时间对比聚硅铁锌混凝效果的影响

2.2 PSFZn 的性能表征

采用 SEM、Zeta 电位、IR 等仪器分析及表征手段对比观察聚硅铁锌在形态及其结构上的差异性。

2.2.1 形态表征

图 3 显示 PSFZn₄ 本身还保留有硅铁团簇的结构且团簇结构中头部呈四面体的卷曲片层的方向性较强,呈直立状。随着锌含量的进一步增大,图 3(d)中卷曲的片层均由直立转为平铺的片层结构,且这些片层结构紧密地叠置在一起。这是不同于铝系、铁系两类混凝剂的重要结构特征。

PSFZn 表面形貌的分布状态除受 $n(\text{Fe})/n(\text{Zn})$ 的影响外,其随合成时间的变化也较大,以 PSFZn₄ 为例。从图 3(a)~图 3(c)中可以看出,在聚合反应 10min 后,PSFZn₄ 呈现的是零散的片状结构,毫无规则性及方向性;同时伴随有细小的颗粒黏附在其表面,这些小颗粒的黏附属于自然团聚的结果,体现了 PSFZn 固有的吸附性质。随着聚合时间的延长,可以看到片层结构逐渐开始卷曲,形成很多三面体的柱状结构,且其另一端还聚集在一起呈平卧状。但反应至 60min 时,其形态又发生了大的转变,大部分均是卷曲的片层结构,且方向性较强,由 30min 时的平卧状均呈现直立状,头部大都呈不均匀的四面结构,且这些卷曲片层形成多个团簇的结构。

2.2.2 IR 表征

采用 KBr 压片法对不同 $n(\text{Fe})/n(\text{Zn})$ 的粉末状 PSFZn 固体混凝剂进行 IR 图谱分析。

不同 $n(\text{Fe})/n(\text{Zn})$ 的 PSFZn 的红外光谱图总体上有着较大的相似性,如图 4 所示。对 PSFZn₄ 而言,图中在 $3\ 500\sim 3\ 300\text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 642\text{cm}^{-1}$ 呈现出 2 个明显的特征峰,这主要是来源于 $-\text{OH}$ 的伸展振动吸收峰和混凝剂样品内的吸附水、配位水和结晶水的弯曲振动吸收峰。 490cm^{-1} 和 $1\ 162\text{cm}^{-1}$ 处的特征峰分别对应的是 $\text{Zn}-\text{O}$ 、 $\text{Fe}-\text{O}$ 键和 $\text{Si}-\text{O}$ 键^[7];同时在 920cm^{-1} 和 620cm^{-1} 也出现了与其相关的特征峰,这主要是由 $\text{Si}-\text{OH}-\text{Fe}$ 、 $\text{Si}-\text{OH}-\text{Zn}$ 键的弯曲振动所产生的吸收峰; 974cm^{-1} 左右的峰时表示 $\text{Si}-\text{O}-\text{Fe}$ 键的特征峰,也即说明铁、锌离子和它的羟基化合物与聚硅酸之间发生了反应形成了锌硅聚合物; $1\ 120\text{cm}^{-1}$ 处的特征峰表示 PSFZn 中 SO_4^{2-} 和 HSO_4^- 的晶格振动。但是随着 $n(\text{Fe})/n(\text{Zn})$ 的减少及锌含量的增加, 974cm^{-1} 处 $\text{Si}-\text{O}-\text{Fe}$ 键的特征峰的强度也随之减小,也即铁含量的减小使得锌与硅的结合更为紧密,使得其掩盖了少量的铁与硅之间的作用^[13]。

2.2.3 电位表征

图 5 显示了 PSFZn₄、PSFZn_{0.25} 两种混凝剂的 ζ 电位随 pH 变化的关系。对 PSFZn₄ 而言,当 $\text{pH}< 3.14$ 时该混凝剂带正电荷,且在 $\text{pH}=2.05\sim 2.77$ 时,PSFZn₄ 的 ζ 电位随 pH 的增大而升高至 3.44mV ;而随着 pH 的进一步增大,PSFZn₄ 的 ζ 电位却快速下降并至负值。聚硅酸在 $\text{pH}> 2$ 时具负电性,因此聚硅酸对在混凝过程中带负电荷的胶体颗粒不具有电性中和的能力。而铁、锌离子的加入能增加聚硅酸的正电荷性;随着 pH 的增加,由于聚硅酸负电性的增强、铁锌与羟基自由基之间结合以及单质的水解成份拥有较少的正电荷使得 PSFZn₄ 的负电势也就越来越强,当 $\text{pH}=6.90$ 时, ζ 电位可达 -27.4mV ;而当 pH 进一步增

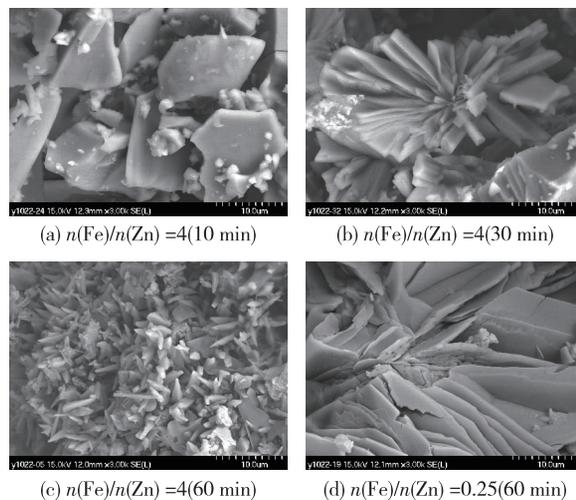


图 3 粉末状 PSFZn 表面形貌随 $n(\text{Fe})/n(\text{Zn})$ 和合成时间的变化

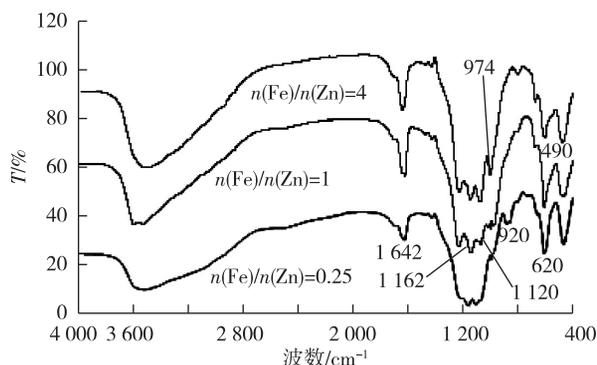


图 4 $n(\text{Fe})/n(\text{Zn})$ 对 PSF-Zn 的 IR 谱图的影响

至 11.70 时, ζ 电位更是高达 -42.8mV 。此外,对比 PSFZn4 和 PSFZn0.25,随着锌含量的增大,等电点也随之后移至 3.80mV 。

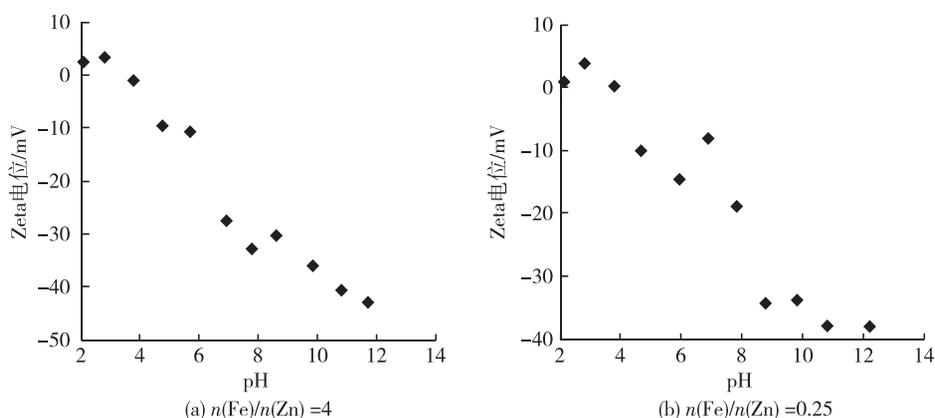


图 5 不同 Fe/Zn 摩尔比的 PSFZn 的 ζ 电位

2.3 PSFZn 的混凝性能

以常州科教城水体为实际处理对象,对比分析当 $n(\text{Fe})/n(\text{Zn}) = 4$ 时的 PSFZn 与 PSF、PFS 和 PFA 3 种无机高分子混凝剂对常温地表水的混凝效果。

由图 6 可以看出,PSF 和 PSFZn 对浊度、有机物及其总有机碳的去除效果均要优于 PFS 和 PFA。图 6 (a) 显示,PSFZn 对浊度的处理效果与 PSF 的相近;投量为 0.02mmol/L 时,PSFZn4 的余浊为 12.3NTU ,略优于 PSF 的 13.4NTU ;随着投量增加至 0.2mmol/L ,PSF 和 PSFZn 的余浊均可达 0.8NTU 。对比 PSFZn 和 PSF 对 UV_{254} 和 COD_{Mn} 的去除效率,随着投量的增加,其去除率均有快速上升的趋势,当投量为 0.2mmol/L 时,PSFZn 对 UV_{254} 和 COD_{Mn} 的去除效率分别可达 89.2% 和 78.6% ,与 PSF 效果接近,且整个投药量上升过程中 PSFZn 的去除优势不超过 5% 。但是相对于 PFS 和 PFA,PSFZn 的去除效果更为明显,优势大于 10% 。当投量为 0.2mmol/L 时,PFS 对 UV_{254} 和 COD_{Mn} 的去除效率分别为 77.4% 和 68.2% ,略优于 PFA。因此,PSFZn 对常温地表水的处理效果要优于其他混凝剂。

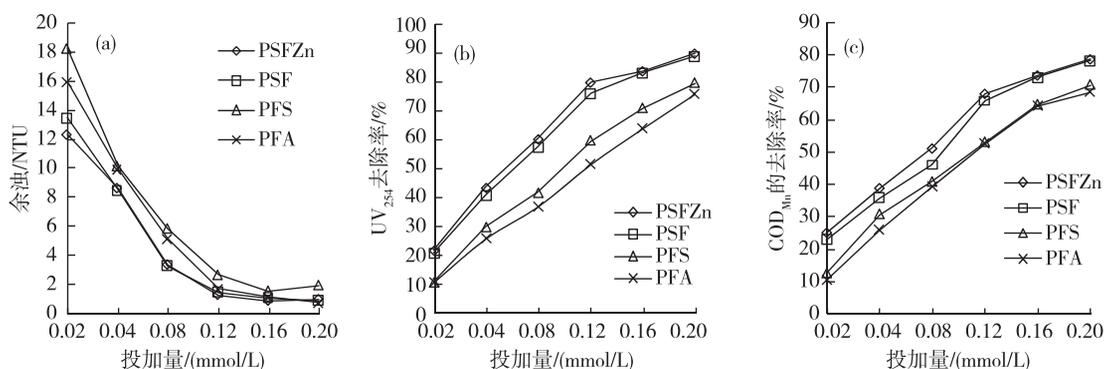


图 6 PSFZn 和其他混凝剂对常温地表水混凝效果的对比

3 结 论

1) 通过对浊度和有机物的去除可发现, $n(\text{Fe})/n(\text{Zn}) = 4$ 的 PSFZn 的去除效率是最佳的,要优于其他不同 $n(\text{Fe})/n(\text{Zn})$,其浊度及 UV_{254} 的去除率高达 99.8% 和 89.7% ;且随着 $n(\text{Fe})/n(\text{Zn})$ 中锌含量的进一步增加,其去除效率也将逐渐减小。由于合成温度与合成时间之间存在一定的交互作用,中温 40°C 下 1h 是最

佳的合成时间。

2) PSFZn₄ 本身还保留有团簇的结构且团簇结构中头部呈四面体的卷曲片层的方向性较强,呈直立状,且在 pH<3.14 时该混凝剂具正电荷。

3)对比分析 PSFZn₄ 与 PSF、PFS 和 PFA 3 种无机高分子混凝剂对实际水样的混凝效果,PSFZn₄ 对浊度、有机物的去除效果均要优于 PFS 和 PFA。

参考文献:

- [1]LI R, HE C, HE Y L. Preparation and characterization of poly-silicic-cation coagulant from industrial wastes[J]. Desalination, 2013, 319(10):85-91.
- [2]GAO B Y, HAHN H H, HOFFMANN E. Evaluation of aluminum-silicate polymer composite as a coagulant for water treatment[J]. Wat Res, 2002, 36 (14): 3573-3581.
- [3]GAO B Y, YUE Q Y, WANG B J, et al. Poly-aluminum-silicate-chloride(PASiC) a new type of composite inorganic polymer coagulant[J]. Colloids Surf, A: Physicochem Eng Aspects, 2003, 229 (1/2/3):121-127.
- [4]SUI Z H, ZHAO X, SONG X M. Application of polysilicate ferric flocculant in treatment of tanning wastewater[J]. Adv Mater Res, 2010, 113(2):96-99.
- [5]MOUSSAS P A, ZOUBOULIS A I. A study on the properties and coagulation behaviour of modied inorganic polymeric coagulant polyferric silicate sulphate(PFSiS)[J]. Sep Purif Technol, 2008, 63(2):475-483.
- [6]许霞,于水利,姜忠群,等.聚硅铁混凝去除腐殖酸的研究[J].中国给水排水,2009,25(6):87-88.
- [7]XU X, YU S L, SHI W X, et al. Effect of acid medium on the coagulation efficiency of polysilicate-ferric (PSF)—A new kind of inorganic polymer coagulant[J]. Sep Purif Technol, 2009, 66(3): 486-491.
- [8]YANG Z L, LIU B, GAO B Y, et al. Effect of Al species in polyaluminum silicate chloride(PASiC)on its coagulation performance in humic acid-kaolin synthetic water[J]. Sep Purif Technol, 2013, 111(25):119-124.
- [9]YANG Z L, GAO B Y, WANG Y, et al. Fractionation of residual Al in natural water treatment from reservoir with poly-aluminum-silicate-chloride(PASiC):Effect of OH/Al, Si/Al molar ratios and initial pH [J]. J Environ Sci, 2012, 24(11): 1908-1916.
- [10]ZENG Y B, PARK J B. Characterization and coagulation performance of anovelin organic polymer coagulant poly-zinc-silicate-sulfat[J]. Colloid Surf, A: Physicochem Eng Aspects, 2009, 334(1/2/3):147-154.
- [11]TONG Y, YAN G. Using sulfuric acid wastewater containing zinc for the p-reparation of poly-silicate-ferric-zinc and the treatment of hydrazine-containing wastewater[J]. Ind Wat Treat, 2014, 34(10):52-55.
- [12]WANG L P, XU A B, XU X, et al. Research on the preparation and turbidity removal efficiency of polysilicate iron and zinc(PSFZn) coagulant[J]. Adv Mater Res, 2011, 233/234/235:537-540.
- [13]XU X, SHEN R Y, LIANG Y T, et al. Characterisation and coagulation performance of polysilicate-ferric-zinc[J]. Chem Pap, 2015, 69(6):864-871.

(责任编辑:李艳)