

文章编号:1673-5005(2010)03-0157-05

硅铁摩尔比对硅铁复合混凝剂混凝效能的影响及其机制

付 英^{1,2}, 高宝玉¹

(1. 济南大学 土木建筑学院, 山东 济南 250022; 2. 山东大学 环境科学与工程学院, 山东 济南 250100)

摘要:采用共聚法制备不同硅铁摩尔比 $n(\text{Si})/n(\text{Fe})$ 的复合硅铁 (PSF) 混凝剂, 考察 $n(\text{Si})/n(\text{Fe})$ 对 PSF 混凝效果的影响及影响机制, 同时对比研究 PSF 与聚合氯化铝 (PAC) 对黄河水的混凝效率。结果表明: 对于黄河水, $n(\text{Si})/n(\text{Fe})$ 为 0.5 ~ 1 时, 其浊度和 COD_{Mn} 的去除率分别下降 3.2% 及 3.8%; $n(\text{Si})/n(\text{Fe})$ 为 1 ~ 3 时, 其浊度和 COD_{Mn} 的去除率明显增大; 铁和硅的相互抑制或相互促进有一个极限配比, $n(\text{Si})/n(\text{Fe})$ 只有在极限配比附近才能充分发挥铁硅的复合作用, 提高混凝效果; PSF 处理黄河水的最佳投药量低于 PAC, 在实验投药量范围内 PSF 对 COD_{Mn} 的去除率比 PAC 高约 5% ~ 19%。

关键词:硅铁摩尔比; 极限配比; 影响机制; 混凝剂; 黄河水

中图分类号:X 703.5

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2010.03.032

Influence of Si-Fe mol ratio on coagulation behavior of Si-Fe complex coagulant and its influence mechanism

FU Ying^{1,2}, GAO Bao-yu¹

(1. School of Civil and Architectural Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China;

2. College of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: Poly-silicic-ferric (PSF) coagulant with various Si-Fe mol ratios ($n(\text{Si})/n(\text{Fe})$) was prepared by copolymerization. The influence of Si-Fe mol ratio on both coagulation efficiency and influence mechanism of PSF was investigated. The coagulation efficiency using PSF as coagulant in treating water from Yellow River in comparison with that using Polyaluminium chloride (PAC) as coagulant was studied. The results show that the removal of turbidity and COD_{Mn} for water from Yellow River reduces by 3.2% and 3.8% when $n(\text{Si})/n(\text{Fe})$ varies from 0.5 to 1, the removal of turbidity and COD_{Mn} increases when $n(\text{Si})/n(\text{Fe})$ varies from 1 to 3. The relative amount of Si or Fe in PSF has a limit ratio. PSF can give the optimum complex action of Si and Fe only at the optimum $n(\text{Si})/n(\text{Fe})$ ratio range which is near the limit of $n(\text{Si})/n(\text{Fe})$ ratio. PSF has lower optimum dose in treating water from Yellow River than PAC, giving more COD_{Mn} removal of 5% - 19% or so than PAC at given dose range.

Key words: Si-Fe mol ratio; limit ratio; influence mechanism; complex coagulant; water from Yellow River

铝盐、铁盐水解物种在水处理中具有除浊、脱色功能^[1], 以铝盐、铁盐为代表的无机混凝剂广泛应用于给水、城市污水及工业废水处理过程^[2-3], 但铝对水生生物、植物及人体均具有一定的毒性效应^[3-5]。硅铁类混凝剂^[6]是复合无机高分子铁系混凝剂中的一个新品种, 从结构上讲, 目前出现的硅-金属盐类混凝

剂中的金属实际上是一种聚硅酸网状结构控制剂, 金属离子的加入或部分水解金属形态与硅形成硅-氧-金属键在一定程度上延缓了硅酸的进一步凝胶, Fe^{3+} 效果较好^[2,7-11]。高价 Fe^{3+} 水解过程和形态产生及硅酸的聚合过程都很复杂, 因此硅铁的相对含量对该类混凝剂的结构、形态及性能均产生决定性影响^[12-13]。

收稿日期: 2010-02-09

基金项目:国家自然科学基金项目(50678095); 中国博士后科学基金项目(20080441124); 济南大学博士基金(XBS0839); 山东省教育厅高等学校优秀骨干教师国际合作培养项目

作者简介:付英(1970-), 女(锡伯族), 辽宁开原人, 副教授, 博士, 博士后, 主要从事水处理药剂研制及应用研究。

笔者采用共聚法制备不同硅铁摩尔比 $n(\text{Si})/n(\text{Fe})$ 的液体复合硅铁(PSF)混凝剂并对其微观形貌进行表征,以黄河水为例,考察 $n(\text{Si})/n(\text{Fe})$ 对 PSF 混凝效果的影响及机制,同时对比考察 PSF 与聚合氯化铝(PAC)对黄河水的混凝效率。

1 实验

1.1 仪器与试剂

实验仪器有 25 型酸度计(上海甘泉五金厂生产),S-570 扫描电子显微镜(日本理学公司生产),JJ-3 六联电动搅拌器(江苏金坛国胜实验仪器厂生产),YZD-1A 型液体浊度仪(银川宁加环保仪器制造厂生产)。

实验试剂包括水玻璃($w(\text{SiO}_2) = 26\%$,模数 = 3.16, $\rho = 1.36 \text{ g/mL}$), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, NaClO_3 , H_2SO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 (均为工业级),实验用水(重蒸水),聚合氯化铝(PAC,河南巩义生产)。

1.2 PSF 混凝剂的制备及表征

(1)液体 PSF 的制备。将水玻璃稀释到一定浓度,然后在高速搅拌条件下将其加入到 20% 的 H_2SO_4 溶液中,控制一定 pH 值(2~3),室温下聚合 1~3 h,制得活化硅酸(PS)。根据不同的 $n(\text{Si})/n(\text{Fe})$,将 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶解到稀 H_2SO_4 溶液中,然后与 PS 快速混合,同时加入氧化剂氯酸钠,反应一定时间,加入稳定剂,制得不同 $n(\text{Si})/n(\text{Fe})$ 的 PSF 样品,稀释到 $n(\text{Fe}) = 0.18 \text{ mol/L}$,得到透明黄绿色液体 PSF。

(2)液体 PSF 的固化及表征。将不同 $n(\text{Si})/n(\text{Fe})$ 的 PSF 样品置于 50 °C (精确)的烘箱中干燥数小时后,研磨成粉末状固体 PSF,铁含量为 8.5%~13.4%;将固体 PSF 样品置于扫描电镜(SEM)下观察拍照,扩大 3 000 倍^[14]。

1.3 实验水质条件

实验水样取自德州市第三供水厂,该厂水源

为黄河水,该黄河水经过了两个水库沉淀,属于低浊水质。其水质如下:pH = 7.8~8.2,水温为 18.5~20 °C,浊度为 10.5~14.5 NTU,色度为 15~30 度, $c(\text{COD}_{\text{Mn}}) = 3.04 \sim 4.16 \text{ mg/L}$ 。

1.4 混凝实验及指标分析方法

PSF 投药量以单位体积中含有铁的摩尔数标定,PAC 投药量以单位体积中含有铝的摩尔数标定。将 6 L 水样分别置于六联自动搅拌机的 6 个烧杯里,固定混凝剂投量,快速搅拌瞬间投加混凝剂,并于 30 s 设置第 2 次清洗投加。搅拌程序为:混合速度 200 r/min,混合时间 1 min;絮凝速度为 120 r/min,絮凝时间 5 min,絮凝速度为 60 r/min,絮凝时间 5 min;沉降 40 min 后于液面下 2 cm 处取上清液 250 mL,测定浊度、pH 值及 $c(\text{COD}_{\text{Mn}})$ 。为验证重复性,进行 3 次实验,取平均值。

浊度采用浊度仪测定,pH 值采用酸度计测试, $c(\text{COD}_{\text{Mn}})$ 采用高锰酸钾指数法测定。

2 结果分析

2.1 硅铁摩尔比对 PSF 表面形貌的影响

图 1 表示固体 PSF 表面形貌随 $n(\text{Si})/n(\text{Fe})$ 的变化。

由图 1 看出; $n(\text{Si})/n(\text{Fe}) = 0.5$ 时,其表面形貌均由片状结构组成,孔隙很大; $n(\text{Si})/n(\text{Fe}) = 1$ 时,其表面结构排列比较紧密,尺度、孔隙都较小,没有明显的方向性,即随 $n(\text{Si})/n(\text{Fe})$ 的升高,片状结构的方向性减弱; $n(\text{Si})/n(\text{Fe}) = 3$ 时,其表面形貌不再是片状结构,而是由许多方向性很强的放射状的纳米晶须组成。另外,图 1(c) 的图片较暗,且有横纹,说明在没有涂金的情况下,该样品导电性能差,产生放电现象,这更好地证明了随 $n(\text{Si})/n(\text{Fe})$ 的增大,电荷密度下降^[15]。

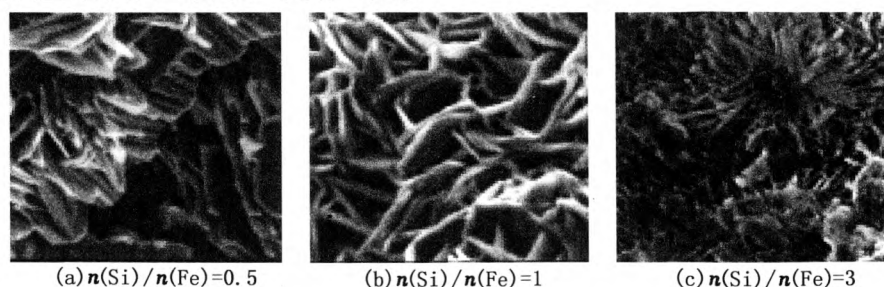


图 1 $n(\text{Si})/n(\text{Fe})$ 对 PSF 表面形貌的影响

Fig. 1 Influence of $n(\text{Si})/n(\text{Fe})$ on surface morphology of PSF

$n(\text{Si})/n(\text{Fe})$ 为 1 和 3 时, PSF 表面上黏附着少数的小颗粒(放大 1000 倍可以观察到), 说明具有黏性, 因为该粉末状样品置于室温下放置数天, 因此小颗粒的黏附属于自然团聚的结果, 体现了 PSF 固有的吸附性质。随 $n(\text{Si})/n(\text{Fe})$ 的增加, 样品黏附颗粒数增加, 说明黏性或吸附性能逐渐加大, 这也是硅酸含量逐渐增加的结果。

2.2 硅铁摩尔比对 PSF 混凝效能的影响

图 2 为 PSF 处理黄河水实验中 $n(\text{Si})/n(\text{Fe})$ 对浊度去除率、 COD_{Mn} 去除率的影响, 其中投药量为 0.107 mmol/L。

作为复合无机高分子混凝剂, PSF 中金属铁与

硅的相对含量直接影响其混凝性能。由图 2 看出, $n(\text{Si})/n(\text{Fe})$ 从 0.5 增加到 1 时, 其浊度去除率下降较小, 下降值为 1.6%, 即浊度去除率为 3.2%; 而 $n(\text{Si})/n(\text{Fe})$ 从 1 增加到 4 时, 浊度去除率显著下降, 其浊度去除率达 14.5%。

COD_{Mn} 去除率的趋势与浊度完全相同, $n(\text{Si})/n(\text{Fe})$ 从 0.5 到 1 时, COD_{Mn} 去除率为 3.8%, $n(\text{Si})/n(\text{Fe})$ 从 1 到 4 时, 其 COD_{Mn} 去除率达 11.7%。

由图 2 看出, $n(\text{Si})/n(\text{Fe})$ 对 PSF 混凝效果的影响有一个折点, 即 $n(\text{Si})/n(\text{Fe}) = 1$, 说明铁含量在一定区间内对混凝性能的影响较平稳, 稳定区间为 $n(\text{Si})/n(\text{Fe}) = [0.5, 1]$ 。

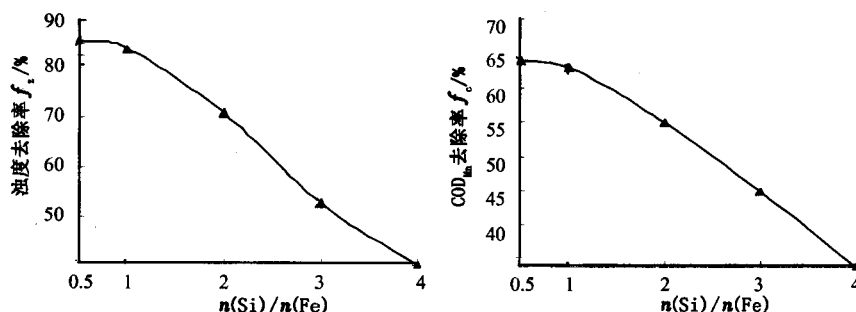


图 2 $n(\text{Si})/n(\text{Fe})$ 对 PSF 处理黄河水混凝效果的影响

Fig. 2 Influence of $n(\text{Si})/n(\text{Fe})$ ratio on coagulation performance of PSF in treating water of Yellow River

2.3 PSF 与 PAC 对黄河水的混凝效能

图 3 为 PSF ($n(\text{Si})/n(\text{Fe}) = 1$) 与 PAC 对黄河水的混凝效能及沉后水的 pH 值对比。由图 3(a) 可知, 混凝剂投加量与除浊能力相关程度很大, 在一定投药量范围内, 2 种混凝剂的除浊效果均随投药量增加而显著增加, PSF 的最佳除浊投药量为 0.107 mmol/L, 而 PAC 为 0.125 mmol/L, 但在投药量小于 0.072 mmol/L 时, PAC 除浊效果明显优于 PSF, 因

此仅从除浊角度考虑, PAC 可能因节省投药量而更适用于废水处理的气浮过程。

由图 3(b) 看出, 与除浊效果的趋势相同, 在一定投药量范围内, 2 种混凝剂 COD_{Mn} 去除效果也随投药量增加而显著增加, 但是达到相同 COD_{Mn} 去除效果时, PAC 投药量高于 PSF。在实验投药量范围内, PSF 对 COD_{Mn} 的去除率比 PAC 高约 5% ~ 19%, 因此从去除有机物角度考虑, PSF 优于 PAC。

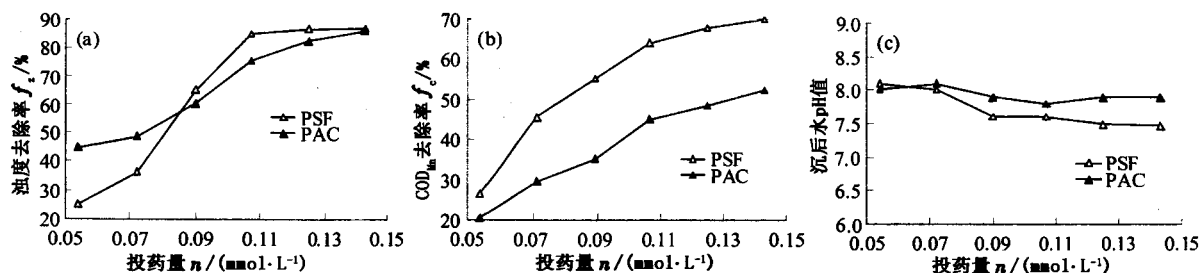


图 3 PSF 与 PAC 对黄河水混凝效能的对比

Fig. 3 Comparison of coagulation performance between PSF and PAC in treating water of Yellow River

水中的有机物系统是由各种有机物组成的复杂混合物, 大致分为易去除和难去除 2 类。对比图 3(a) 与 3(b) 可看出, 对于 PAC, 在整个实验投药量范围内, 浊度去除率与 COD_{Mn} 去除率均稳定增加, 呈正相关关系, 说明易脱稳有机物经过 PAC 的混凝吸

附、脱稳、共沉而去除。而对于 PSF, 投药量小于 0.107 mmol/L 时, 浊度去除率与 COD_{Mn} 去除率均稳定增加, 其去除有机物机制与 PAC 相似, 但投药量在 0.107 ~ 0.143 mmol/L 范围内, 除浊率不变, 而 COD_{Mn} 去除率持续上升, 说明 PSF 是具有氧化功能

的高分子混凝剂^[16],氧化持续发生在整个混凝过程,改变难去除有机物表面性质及存在形态,转化为易被吸附的形态,使其有利于继续吸附和沉积在小絮体上,因此高投药量时除浊率不下降而 COD_{Mn} 去除率仍持续增加。

在图3(c)中,在实验投药范围内,PSF的沉后水pH值略低于PAC,并且均随投药量增加而下降,但都符合饮用水标准中关于pH值的要求。

3 影响机制

由图2看出,铁对硅酸聚合的延缓以及硅酸对铁水解的抑制有一个极限配比(即折点),只有在该极限配比附近的最优配比范围内,PSF才能充分发挥硅酸和铁盐的复合功能,这与图1的微观形貌变化一致: $n(\text{Si})/n(\text{Fe})$ 为3时表面形貌完全不同于 $n(\text{Si})/n(\text{Fe})$ 为0.5和1,而 $n(\text{Si})/n(\text{Fe})$ 为0.5和1的表面形貌类似,均由片状结构组成,并且结构间形态的孔隙较大。 $n(\text{Si})/n(\text{Fe})$ 为3时不再是片状结构,而是由许多方向性很强的放射状的纳米晶须组成,说明 $n(\text{Si})/n(\text{Fe})=1$ 是形态变化的一个转折点。从热力学和配位理论角度来讲,这符合当配位离子与中心离子的摩尔比具有一定比值时对络合、抑制聚合沉淀反应都有固有的抑制能力的原理。

如图2所示,当 $n(\text{Fe}) < n(\text{Si})$ 时,随 $n(\text{Si})/n(\text{Fe})$ 的增大,铁硅间相互抑制的负作用迅速增加。该区间内铁的数量低于硅,混凝剂荷正电量降低(图1),黏结架桥逐渐成为主要功能,但铁的相对数量的改变对PSF混凝效能的影响很大。

当 $n(\text{Fe}) > n(\text{Si})$ 时,铁硅间的相互抑制或促进作用处于最佳范围,同时铁含量的改变对混凝效果的影响比较平缓,说明铁对硅酸聚合或硅酸对铁水解的抑制已经越过了敏感点(极限配比)。随铁含量的增加,混凝剂荷正电量增多(图1),而且硅酸聚合和铁的水解可能都达到了最佳程度,因此混凝效果较好,这也是铁硅最佳配比范围。这也说明复合硅铁盐处理地表水(如黄河水)时电中和脱稳处于主导地位,而聚硅酸大分子架桥作用处于辅助地位。

硅铁相对含量具有极限配比以及在极限配比附近的最佳硅铁配比范围内(即 $n(\text{Si})/n(\text{Fe})=0.5\sim 1$),才能发挥最佳混凝效果,这与PSF内在结构相关。在适当 $n(\text{Si})/n(\text{Fe})$ 的PSF中,聚硅酸具有适当的聚合度,PSF荷有正电荷,聚硅酸的架桥功能对吸附在胶体颗粒表面完成了电中和的 Fe^{3+} 有效水解产物(Fe_b ,即中聚度的多核物)的吸附有黏合

作用,并且产生强大的卷扫效应,混凝效果显著增加。如果铁离子过多,对硅酸聚合的抑制加大,过多的铁离子和硅氧基络合,形成以硅为中心,以铁为环绕离子的小型结构,粒间架桥能力减弱,所以混凝效果变差。如果铁的含量过低,一方面铁的各种带正电的水解核羟基络合物数量减少,对双电层压缩能力减弱,另一方面铁离子在聚硅酸立体结构中所占数量降低,在硅氧链上相距甚远,这样分子链间的静电斥力较小,不足以控制硅酸的过度聚合,聚合程度过大,混凝效果不好。只有铁硅配比适当,才能做到协同增效,充分发挥电中和、吸附架桥及黏附卷扫的综合作用。

硅-金属盐对水中胶体颗粒产生的凝聚絮凝作用主要是其水解羟基聚合产物的化学吸附/电中和脱稳、吸附架桥或黏附卷扫絮凝等综合作用的结果,或是在特定水质条件下以某种机制为主^[13,15],因此对于不同水质,可能要求的电中和或吸附架桥的絮凝能力有所不同,即 $n(\text{Si})/n(\text{Fe})$ 有不同的折点,针对不同的水处理对象,制备硅铁盐混凝剂时最好首先找到硅铁配比的折点,即极限配比点,再寻求最佳硅铁配比。具有最佳硅铁配比的PSF能够最大限度地发挥药剂中各成分的正向功能,比传统混凝剂或简单的无机高分子混凝剂的混凝效能大幅度提高。

4 结 论

(1) $n(\text{Si})/n(\text{Fe})$ 对PSF混凝效果的影响具有一个折点,即 $n(\text{Si})/n(\text{Fe})=1$,其混凝效率在 $n(\text{Si})/n(\text{Fe})$ 为 $[1,4]$ 的区间内的变化值远大于在 $n(\text{Si})/n(\text{Fe})$ 为 $[0.5,1]$ 内的变化值。铁和硅的相互抑制或相互促进有一个极限配比, $n(\text{Si})/n(\text{Fe})$ 只有在极限配比附近的最优配比范围内才能充分发挥铁硅的复合作用,提高混凝效果。

(2)PSF处理黄河水的最佳投药量低于PAC,在实验投药量范围内,PSF对 COD_{Mn} 的去除率比PAC高约5%~19%。

参考文献:

- [1] NALAMURA J, MIYASHIRO S, HIROSE Y S. Isolation and some properties of microbial cell flocculation[J]. Agric Biol Chem, 1976,40(2):377-383.
- [2] 戴亚英,邱慧琴. 聚铁硅型混凝剂的形态分析及性能研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2005,6(3):61-64.

- DAI Ya-ying, QIU Hui-qin. Speciation analysis and coagulation behavior of PFSS[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2005, 6(3): 61-64.
- [3] YANG H Y, CHEN Z L, LI G B, et al. Effects on residual aluminum by metal-polysilicate coagulants in low turbid water treatment[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2004, 36(3): 313-316.
- [4] SHARP E L., PARSONS S A, JEFFERSON B. The impact of seasonal variations in DOC arising from a moorland peat catchment on coagulation with iron and aluminium salts[J]. Environmental Pollution, 2006, 140: 436-443.
- [5] HASHIMOTO K, HASEGAWA T, ONITSUKA T, et al. Inorganic polymer coagulants of metal-polysilicate complex[J]. Water Supply, 1991, 9: 65-70.
- [6] HASEGAWA T, ONITSUKA T, EHARA M, et al. Flocculation for water treatment and method for producing it; Eur, JP 90/260591[P]. 1990-10-01.
- [7] 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]. Colloid and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2003, 229: 121-127.
- [8] GOODMAN B A, RUSSEL J D, MONTEZ B, et al. Structure studies of imogolite and allophanes by aluminum-27 and silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. Phys Mineral, 1985, 12: 342-346.
- [9] MACKENZIE K J D, BOWDEN M E, MEINHOLD R H. The structure and thermal transformations of allophanes studied by ^{29}Si and ^{27}Al high-resolution solid-state nuclear magnetic resonance[J]. Clays & Clay Minerals, 1991, 39: 337-346.
- [10] JAYMES I, DOUY A. New aqueous mullite precursor synthesis. Structural study by ^{27}Al and ^{29}Si NMR spectroscopy[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1996, 16: 155-160.
- [11] 付英, 于水利, 杨园晶, 等. 聚硅酸铁(PSF)混凝剂硅铁反应过程研究[J]. 环境科学, 2007, 28(3): 114-122.
- FU Ying, YU Shui-li, YANG Yuan-jing, et al. Primary analysis of reaction process between Si and Fe in poly-silicic-ferric sulfate (PSF) coagulant[J]. Environmental Sciences, 2007, 28(3): 114-122.
- [12] OHNO K, UCHIYAMA M, KAMEI T, et al. Practical design of flocculator for new polymeric inorganic coagulant-PSI[J]. Water Sci Technol, 2004, 4(1): 67-75.
- [13] 胡翔, 孙治荣. 稀释作用对聚硅酸铁混凝剂混凝性能的影响[J]. 工业用水与废水, 2004, 35(4): 18-20.
- HU Xiang, SUN Zhi-rong. Effects of dilution on coagulation performance of polysilicate iron coagulant[J]. Industrial Water & Wastewater, 2004, 35(4): 18-20.
- [14] 付英, 于水利. 固体聚硅硫酸铁混凝剂表面形貌及混凝效能[J]. 环境化学, 2006, 25(4): 471-476.
- FU Ying, YU Shui-li. Exterior shapes and coagulation performance of solid poly-ferric-silicic sulfate[J]. Environmental Chemistry, 2006, 25(4): 471-476.
- [15] 高宝玉, 岳钦艳, 李振东, 等. 聚硅氯化铝混凝剂的形态及带电特性研究[J]. 环境科学, 1998, 19(3): 46-49.
- GAO Bao-yu, YUE Qin-yan, LI Zhen-dong, et al. Study on the aluminum species and electrophoresis characteristics of polyaluminum silicate chloride[J]. Environmental Sciences, 1998, 19(3): 46-49.
- [16] 付英, 于水利. 聚硅酸铁去除溶解性有机物的机理[J]. 吉林大学学报:工学版, 2007, 37(3): 709-714.
- FU Ying, YU Shui-li. Mechanism of removing dissolved organic matters by poly-silicic-ferric coagulant[J]. Journal of Jilin University (Engineering and Technology Edition), 2007, 37(3): 709-714.

(编辑 刘为清)