

文章编号:1000-582X(2004)09-0099-03

# 聚硅酸硫酸铝铁(PSAFS)的合成\*

赵会明<sup>1</sup>, 罗固源<sup>2</sup>

(1. 重庆大学 化学化工学院, 重庆 400030; 2. 重庆大学 城市建设与环境工程学院, 重庆 400030)

**摘要:**提出了一种新型无机高分子絮凝剂聚合硅酸硫酸铝铁(PSAFS), PSAFS保留了铝铁各自均聚物的优点, 克服了聚合氯化铝(PAC)处理后水样中残留铝浓度较高和聚合氯化铁(PFC)稳定性较差的一些缺点, 因此, 近年来引起国内外的普遍关注。采用水玻璃、硫酸铝和硫酸铁为原料制备聚合硅酸硫酸铝铁, 研究了各种因素对该无机高分子絮凝剂絮凝行为的影响, 分析了聚硅酸的稳定性、Al/Fe/Si的摩尔比值与絮凝行为的关系, 得到了最佳合成条件。

**关键词:**絮凝剂; 聚合硅酸硫酸铝铁; 制备方法; 絮凝行为; 影响因素

**中图分类号:** X 131.2; X 703.5

**文献标识码:** A

聚硅酸(PS)作为助凝剂, 具有来源广、无毒、成本低和聚合简单的优点, 可以加速悬浮物的沉降。但是聚硅酸的电中和能力很弱, 易凝胶, 稳定性和储存性较差, 须现场配制, 在使用上受到一定限制<sup>[1]</sup>。据国内外有关文献报道, 在聚硅酸中加入金属离子不但能增加其稳定性, 还能形成一系列新型聚硅酸絮凝剂, 如聚硅酸铝、聚硅酸铁、聚硅酸铝铁等。我国从20世纪90年代开始对聚硅酸铝铁絮凝剂进行合成与研究, 已经把这一课题列为国家“九五”科技攻关项目<sup>[2-3]</sup>, 在合成方面, 主要是将硫酸铝和硫酸铁溶液混合后加入到聚硅酸中, 由于铁盐比铝盐更容易与聚硅酸聚合, 这样将影响铝盐与聚硅酸的聚合。笔者采用剧烈搅拌条件下向聚硅酸中分步加入硫酸铝和硫酸铁溶液的方法制备了聚合硅酸硫酸铝铁(PSAFS), 并对影响其絮凝行为的因素进行了探讨。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器和药品

JJ-1 增力电动搅拌器(金坛市新航仪器厂), JJ-4 六联电动搅拌器(金坛市中大仪器厂), ZBX-4 型浊度计(西师电子产品开发部), pH S-3C 型精密酸度计(上海电光器件厂), 水玻璃(重庆井口化工厂, 浓度为27%)、硫酸铝(成都科龙化工试剂厂, 分析纯)、硫

酸铁(成都金山化工试剂厂, 分析纯)、嘉陵江某排污口水样(澄清后浊度为3.4 NTU, pH=6.9)。

### 1.2 PSAFS的制备

室温下, 把水玻璃溶液稀释10倍, 用20%的硫酸溶液和1.0 mol/L的NaOH溶液调节pH值到5.5左右。活化一定的时间后, 剧烈搅拌, 按照预定的比例先后加入0.5 mol/L的硫酸铝溶液和0.5 mol/L的硫酸铁溶液, 用0.5 mol/L的NaOH溶液调节混合液的pH值并持续搅拌10~30 min, 然后用蒸馏水稀释到一定浓度后静置熟化。

### 1.3 凝胶时间的测定

PS凝胶时间的测定。聚硅酸在制备后放置一段时间, 溶液经历一个先变成淡蓝色, 然后凝胶的过程。取适量样品置于小烧杯中, 待样品呈现淡蓝色后, 开动搅拌机300 r/min左右, 直到搅拌机叶片附近的样品不再流动为止, 记录从制备到失去流动性所经历的时间就是该样品的凝胶时间。

### 1.4 混凝实验

采用烧杯实验装置, 在六联搅拌机上进行。取500 mL水样加入一定量的絮凝剂, 先以200 r/min的速度搅拌1 min, 再以60 r/min左右的速度搅拌10 min, 静止沉降10 min后, 取液面2 cm下的清液用ZBX-4型浊度计测定浊度。

\* 收稿日期:2004-04-12

基金项目:重庆大学基础及应用基础研究基金资助项目(713411003)

作者简介:赵会明(1963-), 男, 重庆人, 重庆大学副教授, 博士研究生, 主要从事化学及环境科学的研究。

## 2 结果与讨论

### 2.1 pH 值对聚硅酸稳定性的影响

在活化过程中,硅酸的聚合速度主要受反应温度、体系酸度、 $\text{SiO}_2$  含量以及共存离子等因素的影响,其中影响作用最大的是硅酸溶液的 pH 值。戴安邦<sup>[4]</sup>等人通过测定不同 pH 值时硅酸的凝胶时间得出结论:在不同介质的酸中,pH 值对聚硅酸稳定性的影响趋势是一致的。向水玻璃溶液中加酸时,硅酸的凝胶时间随 pH 值降低而急剧缩短。当 pH 值在 5~10 范围内时,溶液很快凝胶,但 pH 值继续减小时,凝胶时间变长,当 pH 值小于 2 时,凝胶时间加快,全部凝胶时间对 pH 值的关系曲线呈“N”形。这是因为硅酸在酸碱条件下聚合机制不同。用稀硫酸调节水玻璃溶液的 pH 值,分别测定了不同 pH 值和不同  $\text{SiO}_2$  浓度的硅酸呈现淡蓝色( $t_1$ )、凝胶的时间( $t_2$ )和时间差( $t_2 - t_1$ ),结果记录在表 1 和表 2 中。

表 1 pH 值对硅酸聚合过程的影响  
(室温,  $\text{SiO}_2$  浓度为 2.5%)

pH 值	$t_1/\text{min}$	$t_2/\text{min}$	$t_2 - t_1/\text{min}$
2.0	2280	—	—
3.0	1800	—	—
3.5	840	2220	1420
4.1	420	720	300
4.5	120	240	120
5.0	40	90	50
5.6	5.0	12	7.0
6.9	0.6	2.0	1.4
8.2	0.2	0.8	0.6

表 2  $\text{SiO}_2$  浓度(%)对硅酸聚合过程的影响  
(室温, pH 值为 5.5)

$\text{SiO}_2$ 浓度(%)	$t_1/\text{min}$	$t_2/\text{min}$	$t_2 - t_1/\text{min}$
1.0	2024	—	—
1.5	420	720	300
2.0	25	35	10
2.5	8.0	16	8.0
3.0	1.0	2.5	1.5
3.5	0.5	0.9	0.4
4.0	0.2	0.3	0.1

这种变化现象也可以用 3 种组分的理论<sup>[3]</sup>来解释,溶液呈现淡蓝色是硅酸开始聚合的标志,即  $\text{Sia}$  向  $\text{Sib}$  转化,表明此时的硅酸开始活化,并水解聚合成几个  $\text{Si}-\text{O}$  键的线状分子。 $\text{SiO}_2$  浓度越大, pH 值越接近中性,这一过程越容易进行,则  $t_1$  越小。随着时间的

延长,硅酸的聚合度逐渐增大,首先表现为分子链不断增长,  $\text{Sia}$  含量减少,  $\text{Sib}$  含量增加。硅酸聚合到一定的程度后,  $\text{Sia}$  和  $\text{Sib}$  向  $\text{Sic}$  转化,硅酸开始凝胶,分子结构开始由长链过渡到空间网状结构,此时  $\text{Sia}$  和  $\text{Sib}$  含量很少,硅酸逐渐失去活性。因此在实际应用中,应把握好活化硅酸的 pH 值和凝胶时间对聚合度的影响情况,这对寻找引入金属离子的最佳时机具有决定性的意义。在适当的  $t_2 - t_1$  时间段内引入金属离子,不但可以控制硅酸的聚合度,还可以达到使硅铝铁共聚的目的,能够获得产品的电中和能力和黏结架桥能力的最佳组合。另外,由于引入金属离子可以明显降低硅酸溶液的 pH 值,当用碱性条件的活性硅酸试验时,溶液会经历中性阶段,溶液容易迅速凝胶,导致试验失败,并且所得产品比用酸性条件的活性硅酸制得产品性能差。

### 2.2 铝铁硅的摩尔比对絮凝行为的影响

固定  $[\text{Al}, \text{Fe}]/[\text{SiO}_2] = 2:1$ , 改变  $\text{Al}/\text{Fe}$  的摩尔比,考察在 pH 值为 7.1 时对 PSAFS 絮凝行为的影响,以剩余浊度 (NTU) 对投加量 ( $\text{mg/L}$  以  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  计) 作图,得到  $\text{Al}/\text{Fe}$  摩尔比对絮凝效果的影响曲线,如图 1 所示。

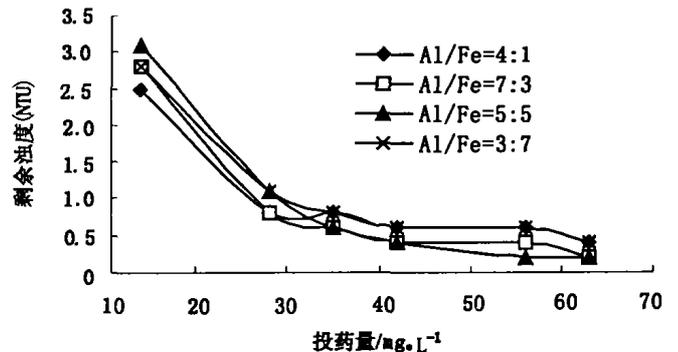


图 1 不同  $\text{Al}/\text{Fe}$  摩尔比对剩余浊度的影响

图 1 可以看出,当  $\text{Al}$  和  $\text{Fe}$  摩尔比为 1:1 时, PSAFS 的絮凝效果在低剂量范围(小于  $14 \text{ mg/L}$  时)内,与铝铁离子的摩尔比大于 1 的样品除浊效果相当或者稍微差一些,但是,在投药量大于  $14 \text{ mg/L}$  时,絮凝效果较好。从图上还可以看出,随着铁含量的增加,除浊效果加强。王炳建等<sup>[5]</sup>用透射电镜观察了聚硅酸氯化铝铁 (PSAFC) 絮凝剂的凝胶颗粒结构,发现 PSAFC 的分子结构呈长链枝杈状聚集态。随着铁离子含量增加,样品的分子链长度增加,这一点正好解释了出现以上现象的原因。但是,随着铁含量的继续增加,絮凝效果的增加趋势变得缓和。从图 1 中也可以看出,当  $\text{Al}/\text{Fe} = 3:7$  时,絮凝剂的除浊效果开始下

降。有些资料报道,絮凝剂中铝铁的配比为2:1时,除浊效果最好,也有文献报道为10:4<sup>[6]</sup>。但按这种配比制备的絮凝剂的脱色效果略差。并且当铝铁摩尔比大于1时,产品有“挂壁”现象出现,这一点也说明了絮凝剂中的铁离子有增加产品稳定性的作用。综合考虑以上各种因素,确定絮凝剂中Al/Fe的最佳配比为1:1。

固定铝铁的摩尔比为1:1,改变[Al,Fe]/[Si]的摩尔比,重新配制聚硅酸铝铁絮凝剂,在同样的条件下做絮凝试验,观察硅含量对絮凝效果的影响情况。以剩余浊度(NTU)对投药量(mg/L)作图,得到[Al,Fe]/[Si]的摩尔比对絮凝效果的影响曲线,如图2所示。

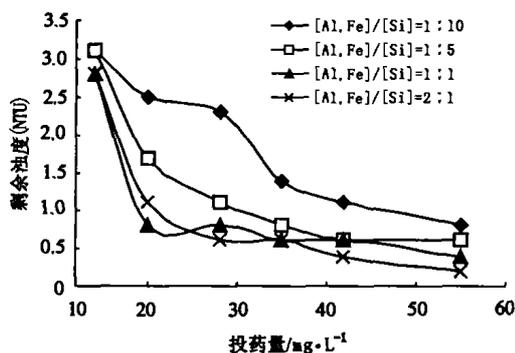


图2 不同的[Al,Fe]/[Si]摩尔比对剩余浊度的影响

由图2可以看出,当[Al,Fe]/[Si]的摩尔比为2:1时,处理后水样的剩余浊度最低。在沉降过程中,PSAFS中的SiO<sub>2</sub>含量越高,处理后水样的剩余浊度越低,絮凝效果越好,并且,矾花的大小和沉降速度随着SiO<sub>2</sub>含量的升高而变大。从图上可以看到,当[Al,Fe]/[Si]的摩尔比为1:10和1:5时,曲线出现了平台,这是因为絮凝剂中金属离子含量不足,活性硅酸的自身聚合反应得不到有效的控制,硅酸聚合速度比较快,样品中Alc、Fec和Sic含量高,而a组分和b组分含量少,絮凝剂投入水中后,金属离子水解产生的多核羟基离子含量很少,电中和作用很差,不能使水中颗粒物脱稳,也就不利于黏结架桥作用的充分发挥,所以综合絮凝效果随投药量的少量增加不会有明显的改善。图2中最上面的一条曲线最能说明这一问题。随着铝铁含量的增加,样品的絮凝性能逐渐提高,曲线中的平台逐渐消失,剩余浊度也明显减小,样品的稳定性迅速提高。这主要是由于有足够的铝铁离子与活性硅酸发生共聚反应,硅酸的聚合速度得到有效的控制,分子链过渡到网状结构的机会减少的缘故。随着[Al,Fe]/[Si]变大,样品恢复了应有的黏结架桥能力,并且有足够的a组分恢复了样品的电中和能力,综合絮凝效果增加,但这种增长趋势随着铝铁含量的进一步增加而变得和缓,这一点可以从图上看出来。

当絮凝剂中的[Al,Fe]/[Si]的摩尔比为1:1时,即Al/Fe/Si=1:1:1,投药量为55 mg/L时样品有最好的除浊效果,此时的脱色效果也比较好。综合考虑各种因素,确定絮凝剂中Al/Fe/Si的最佳配比为1:1:1。

### 2.3 影响PSAFS稳定性的因素

聚硅酸的稳定性决定着絮凝剂的稳定性,在制备过程中一切影响聚硅酸稳定性的因素同样会影响絮凝剂的稳定性,比如pH,活性硅酸的聚合时间等<sup>[7]</sup>。另外,样品中铝铁硅的摩尔比也是影响其稳定性的重要因素。表3中的数据可以说明,当硅含量不变时,样品的稳定性随Fe/Al的增大而增强。这主要是因为铁离子比铝离子的水解趋势大的缘故。

表3 Fe<sup>3+</sup>的含量对样品稳定性的影响

铝铁摩尔比	PASS	3/1	1/1	1/3	0/1
凝胶时间/d	7	15	21	60	>80

## 3 结论

1) 影响聚合度最重要的因素是活化pH值,综合考虑操作的可行性、所得样品的絮凝性能和稳定性等因素,确定硅酸的活化pH值为5.6,当5.0 < pH < 6.0时都适合引入硫酸铝。

2) 除pH值以外,时间是影响所制得的样品性能的又一大因素。在相同条件下,铁离子与硅酸聚合的趋势比铝离子大,所以为达到两种离子的聚合度均衡发展,应该先引入铝,等到引入铝后溶液的pH值开始变化后,再引入铁离子最佳。

3) 絮凝试验的考察结果表明,铝铁硅的摩尔比对絮凝行为的影响作用较显著。通过试验确定,按Al/Fe/Si=1:1:1制备的样品可以得到稳定性和有效性的最佳结合。

### 参考文献:

- [1] BAYLIS TK. Silicates as Aid to Coagulation[J]. JAWWA, 1937,29(9):1355-1396.
- [2] 严瑞瑄. 水处理剂应用手册[M]. 北京:化学工业出版社,2003.
- [3] 陆柱,蔡兰坤. 水处理药剂[M]. 北京:化学工业出版社,2002:8-14.
- [4] 戴安邦,江龙. 硅酸聚合的速度和机制[J]. 化学学报. 1957,23:91-98.
- [5] 王炳建,高宝玉,岳钦艳. 无机高分子絮凝剂聚硅酸铝铁的研究[J]. 环境化学,2002,21(6):533-537.
- [6] 裘兆蓉,裴峻峰,郑晓林,等. 聚硅酸铝铁Q6a及有机絮凝剂F2处理印染废水[J]. 江苏石油化工学院学报,2001,13(4):14-16.
- [7] 万鹰昕,彭绍松. 聚硅氯化铝铁(PSAFC)絮凝剂的形态分析[J]. 地质地球化学,2001,29(2):82-85.

## Sources and Production Mechanisms for $N_2O$ and $NO_x$ in Wastewater Biological Nitrogen Removal

LU Pei-li<sup>1</sup>, ZHANG Dai-jun<sup>1,2</sup>, XU Dan-yu<sup>1</sup>

- (1. College of Resources and Environmental Science, Chongqing University, Chongqing 400030, China;
2. Key Laboratory for the Exploitation of South-western Resources & the Environmental Disaster Control Engineering Under the State, Ministry of Education, Chongqing 400030, China)

**Abstract:** In wastewater biological treatment for nitrogen removal,  $N_2O$  and  $NO_x$  are common gaseous intermediates. Traditional nitrification and denitrification are considered to be the main sources for them. But with the development of relevant study, more new metabolic pathways for nitrogen are found and the production of  $N_2O$  and/or  $NO_x$  in these processes are experimentally confirmed, which makes the mechanisms for  $N_2O$  and  $NO_x$  production more complex. Though inhibitory of enzymes and chemical reaction are the probable mechanisms, there are still others unknown. Discussing the sources and mechanisms of  $N_2O$  and  $NO_x$  in wastewater treatment from the point of contributing microorganisms and biochemistry reaction will benefit the understanding of new nitrogen metabolic pathways, the development of new technology and the protection of air pollution from  $NO_x$ .

**Key words:** wastewater treatment; biological nitrogen removal;  $N_2O$ ;  $NO_x$

(编辑 姚 飞)

(上接第 101 页)

## Synthesize of the Polysilic Aluminum Ferric Sulfate (PSAFS)

ZHAO Hui-ming<sup>1</sup>, LUO Gu-yuan<sup>2</sup>

- (1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China;
2. College of Urban Construction and Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

**Abstract:** Polysilicate aluminum ferric sulfate (PSAFS) is presented as one kind of new polymerized inorganic coagulants. The advantage of aluminum and ferric homopolymer are still contained while the disadvantage is thrown away such as high Al residuals of polyaluminum chloride (PAC) in treated water and the poor stability of polyferric chloride (PFC). Because of those, considerable interest and attention have been paid to PSAFS home and abroad in recent years. PSAFS is prepared from aluminum sulfate and ferric sulfate and water glasses. The influence of different factors (the stability of poly-silicic acid, Al/Fe/Si molar ratio, etc.) in flocculation is studied and the optimal compounding condition is obtained finally.

**Key words:** flocculant polysilic-aluminum-ferric-sulfate (PSAFS); preparation-method; flocculating-behavior; affecting-factors

(编辑 张 苹)