文章编号:1006-7329(2000)01-0039-04

# 聚硅酸聚合硫酸铁的研究

Tuf?1.2

39-42 李和平, 袁宗宣, 朱 柱, 郑泽根, 郑怀礼 Tū æ 7.1

摘要: 以硅酸钠、硫酸和聚合硫酸铁 (简称 PFS) 为原料制备聚合硅酸硫酸铁 (简称 PSPFS)。测定了 PSPFS 紅外光谱,研究了 Fe/Si 摩尔比和水样 PH 值等因素对产品性能和除浊效果的影响,当 Fe/Si 摩尔比为 1.5 时产品稳定性和除浊效果均较好。

关键词: 无机高分子混凝剂:聚合硅酸硫酸铁;除浊;水处理中图分类号: TU991.2 文献标识码: A

活性硅酸即聚硅酸 (简称 PS) 是一类阴离子型无机高分子絮凝剂, PFS 是一类阳离子型无机高分子絮凝剂。在 PS 中加入适量 PFS,经过适当反应熟化,便可获得性能更好的混凝剂聚合硅酸硫酸铁 (PSPFS)。本文讨论以水玻璃、无机酸、PFS 为主要原料,研制新型高效的无机高分子混凝剂 PSPFS,并用于部分水样处理。

# 1 实验方法与材料

### 1.1 主要仪器和试剂

NICOLET/5DXC 红外分光光谱仪(KBr 压片法), HJ - 4型磁力搅拌机, JJ - 1 增力搅拌机, PHS - 25 型数字酸度计。

水玻璃:模数 M 为 3.3,SiQ<sub>2</sub>% 为 36.5(重庆井口化工厂生产,工业品)。其它试剂均为分析纯, 蒸馏水。

#### 1.2 聚合硅酸溶液制备

取 6 ml 水玻璃稀至 120 ml(含 SiO, 约为 1.8%),用 6 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 滴定,搅拌;室温活化 1.5 小时得透明乳白色溶胶液,pH 值  $1\sim1.5$ 。

#### 1.3 聚合硫酸铁溶液

用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - FeSO<sub>4</sub> 法自制<sup>[1]</sup>,碱化度 8%,pH 值 1.0,Fe<sup>3+</sup>为 163 g/L<sub>o</sub>

## 1.4 PSPFS 的制备

移取一定量聚合硫酸铁、稀释,滴加入上述活性硅酸溶液中,搅拌,反应 1.5~2 h,静止、陈化一定时间,得到棕色的 PSPFS 产品。

### 1.5 混凝试验

硅藻土悬浮液(人工水样)的配制和水样处理、浊度测定方法照[1]进行。

# 2 结果与讨论

#### 2.1 PSPFS 制备过程中若干影响因素

收稿日期:1999-05-27

作者简介: 李和平(1953-), 男, 四川人, 副教授, 硕士、主要从事高效复合絮凝剂研究。

#### 2.1.1 酸的种类的影响

现有文献多用稀 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 制备聚合硅酸<sup>13</sup>,本文分别用 HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 溶液活化水玻璃溶液,在相同条件 — 下制得 PSPFS。当水样浊度 1 000 度,水样体积 1 000 ml、 — 加药量 0.10 ml 时对照结果如表 1。H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 均可作为活化水玻璃的无机酸,但 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 可与 Fe<sup>3</sup>\*形成配离子,机理更复杂,待另

表 1 不同无机酸对产品性能影响

酸种类	余浊(度)	现象
HCl	20	矾花生成慢,颗粒细
H <sub>c</sub> SO <sub>c</sub>	15	矾花生成快、颗粒大
H <sub>s</sub> PO <sub>t</sub>	15	矾化生成快,颗粒大

文讨论,本文选用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。

### 2.1.2 活化时间的影响

按 PS 的制备方法,改变活化时间,制得不同活化时间的 PS、再制得 PSPFS。除浊效果见表 2。表明活化时间 60~90 min 较理想,这时 PS 聚合度

#### 表 2 活化时间对产品性能的影响

活化时间(分)	10	30	40	60	70	80	90	100	120
余独(度)	40	30	25	15	15	12	15	20	25

注:水样 1 000 ml、浊度 1 000 度,加药量 0.10 ml。

适宜;如活化时间太短,PS 分子较少;活化时间太长,

聚合度过大,将与PFS形成凝胶。

#### 2.1.3 Fe/Si 摩尔比的影响

Fe/Si摩尔比值不同对产品稳定性和水处理效果影响很大,如表 3 所示。Fe/Si 值过小,产品虽稳定,但除浊能力差;Fe/Si 值太大,除浊效果虽好些,但产品稳定性较差;当 Fe/Si 值在 1.0~1.5之间,得到除浊和稳定性都较好的混凝剂。

表 3 Fe/Si 值对产品性能的影响

Fe/Si值	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0
产品外观	透明	透明	透明	略浑浊	浑独
稳定性	放置12个月透明	放置12个月透明	放置3个月透明	放置10天成凝胶	放置1天成餐胶
余浊度	40	25	10	8	5

注:水样 1 000 ml、油度 1 000 度,加药 0.10 ml。

#### 2.2 PSPFS 的混凝性能

### 2.2.1 PFS 与 PSPFS 水处理效果对照

制备含铁量均为 11. 2 g/ L的 PFS 和 PSPFS, 分别以相同的加药量对 1 000 ml 浊 度为 1 000 度的水样混凝对比实验, 结果见表 4,PSPFS 混凝效果明显优于 PFS。

#### 表 4 PSPFS 与 PFS 混凝效果对比

•	PSPFS加药量(ml)	余性(度)	PFS加约量(ml)	余独(度)	
	0.05	20	0.05	50	
	0.10	12	0,10	40	
	0.20	10	0.20	25	
	0.40	5	0.40	12	
	0.60	5	0.60	10	

### 2.2.2 水样 pH 值对 PSPFS 混凝效果的影响

用 NaOH 溶液和 HCl 溶液调节水样的 pH 值, 试验不同 pH 值条件下 PSPFS 的混凝效果, 如表 5 所示, PSPFS 在水样 pH 值  $4\sim10$  范围内有较好混凝效果。

表 5 水样 pH 值对 PSPPS 混凝效果的影响

pH值	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0
余独(度)	30	25	15	15	12	12	12	15	15	20

注:水样 1000 ml, 浊度为 1000 度。

#### 2.2.3 PSPFS 对嘉陵江原水的处理效果

目前临近洪水季节,嘉陵江水汇集地面水,富含无机盐、腐殖质和其它物质、浑浊、黄褐色。分别从沙坪坝中渡口取得不同浊度的嘉陵江原水,pH值7.3。以含铁量11.2g/L的PSFFS对1000ml原水处理。结果见表6。说明PSPFS对嘉陵江原水也有较好的混凝效果。

表 6 PSPFS 对嘉陵江原水	处理效果
------------------	------

原水浊度(度)	PSPFS加药量(ml)	余浊(度)	色度去除率(%)
360	0.04	10	99
880	0.08	12	99
1 500	0.14	12	99
3 080	0.20	15	99

# 2.3 PSPFS 的混凝机理探讨

PS 中的硅氧基团中 Si = 0 间以共价键结合, 硅氧基团较大; H 与硅氧基团间以极性键结合, 其水溶液可电离生成 H\*与硅氧负离子, 也存在交联反应

$$\begin{array}{c|c}
 & H \\
 & \downarrow \\
 -Si - OH \cdots O - Si - - H_2O \\
 & \downarrow \\
 & \downarrow \\
 & \downarrow \\
 -H_2O - Si - O - Si - O
\end{array}$$

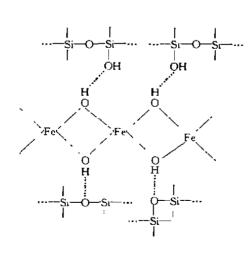
这种交联可成链、成环、成网。其红外光谱 $^{[4]}$ 1 050 cm $^{-1}$ 处 Si = 0 键特征吸收消失,600  $\sim$  800cm $^{-1}$ 硅氧四面体共氧交联物对称伸缩吸收变强,说明 PS 中单个 Si = 0 键特征变弱,整体性对称伸缩振动和环振动明显。

PFS 的结构模型[5]

$$\left[\begin{array}{c} OH & OH \\ > Fe \left\langle \begin{array}{c} OH \\ OH \end{array} \right\rangle Fe \left\langle \begin{array}{c} \\ \\ - OH \end{array} \right\rangle Fe \left\langle \begin{array}{c} \\ \\ - \\ - OH \end{array} \right]_{n/2}^{n^*}$$

红外光谱图(图 1a)880  $cm^{-1}$ 处有清晰可见的 Fe-OH-Fe 弯曲振动吸收峰,证明结构体内确有聚合体存在:670 和 420  $cm^{-1}$ 两处亦有 Fe-O-H 弯曲振动吸收率,1000  $cm^{-1}$ 处有清晰的表面 Fe-O-H 弯曲振动吸收;1100  $cm^{-1}$ 处为 S03- 的特征吸收峰,S03- 与聚铁离子表现为离子键合、具有自由的特征吸收峰。

PSPFS 红外光谱(图 1,b),1 100 cm<sup>-1</sup>处 S Of 吸收峰明显,600~1 000 cm<sup>-1</sup>谱带变弱。说明聚铁离子与活性硅酸离子间存在的作用使它们各自在胶体中的自由度降低,表现出非离子性键合;聚铁离子中起架桥作用的 – OH 与 PS 中的硅氧基团之间进一步形成氢键,在原有的链状结构中还会生成支链:



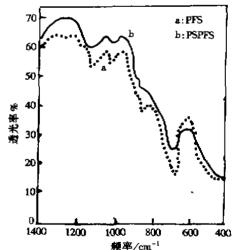


图 1 PFS、PSPFS 红外光谱图

从而使它们自由度降低。

PSPFS 特殊结构更显著增大了聚合分子的分子量,可进一步改善混凝剂的混凝性能和效果。 PSPFS 形成更多的洞孔状结构,当水样中带电荷的微粒与聚合物相遇时,会"填补"这种洞孔式结构,使敞开式洞孔封闭成一种管状结构,使结构更加密实,利于絮凝沉降,增加絮体矾花的尺寸。同时,铁各水解产物在混合过程中也被水中悬浮物颗粒所吸附使颗粒脱稳;PS 大分子吸附了铁水解产物的悬浮物质产生架桥及粘附作用而产生大的絮体,从而取得优良的净水效果。以上过程同时进行,且可迅速完成。

# 3 经济分析

生产 PSPFS 的原料 FeSO,、水玻璃和H<sub>2</sub>SO,等物质价廉,且该产品生产工艺简单,不需要复杂设备。以日产 15 t PSPFS 产品计,每吨成本 120 元左右,处理江原水所耗药品费如表 7 所示。经济效益明显,具有推广价值。

江水浊度(度)	加药量(ml)	余浊(度)		
360	0.04	10	0.006	
880	0.08	12	0.012	
1 500	0.14	12	0.019	
3.020	0.20	15	0.024	

表 7 PSPPS 处理江原水的费用分析

# 4 结 论

PSPFS 是一种新型无机高分子混凝剂,具有较好的混凝效果。Fe/Si 摩尔比,最佳除浊 pH 值等因素对水处理效果影响较大。该混凝剂制备方法简单,无毒,混凝效果好,可用于生活用水除浊,经济效益明显,具有推广价值。有关废水处理中应用研究另文发表。

# 参考文献:

- [1] 蔡素德·聚合硫酸铁制备[M]. 精细化工,重庆建筑大学自编教材,1997:251
- [2] 王东升,吴奇藩,韦朝海,新型无机高分子絮凝剂含铁聚硅酸的研制及其性能[J],环境科学, 1997,18(3):17~19
- [3] 高宝玉,宋永会.聚硅酸硫酸铁混凝剂的性能研究[J].环境科学,1997,18(2):46~50
- [4] 唐永显、杨 琨,吴绍清、聚硅离子与聚铝离子在稳定胶体中的相互作用[J]. 环境化学、1997,16(1):60~63
- [5] 田宝珍,汤鸿霄.聚合铁的红外光谱和电导特征[J]. 环境化学,1990,9(6);70~75

# Study on the Polysilicon Acid Polyferric Sulfate

LI He-ping, YUAN Zong-xuan, ZHU Zhu, ZHENG Ze-geng, ZHENG Huai-li (Department of Applied Science and Technology, Chongqing Jianzhu University, Chongqing 400045, China)

Abstract: In this paper the syntheses method of polysilicon acid polyferric sulfate (PSPFS) is presented with Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and polyferric sulfate (PFS). The IR spectroscopy of PFS and PSPFS is discussed. This kind of product quality and the effect of turbidity removal is determined by the PH and Fe/Si(mol/mol) ratios of the product. When Fe/Si(mol/mol) = 1.5, the product is stable.

Keywords: inorganic high molecular coagulant; polysilicon acid polyferric sulfate; turbidity removal; water treatment