

以 TEOS 为硅源的聚硅硫酸铁制备与除藻性能

郑怀礼, 谢礼国, 高旭, 谭红芳, 杨波, 吉方英

(重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045)

摘要:采用正硅酸乙酯 (TEOS) 代替传统的硅酸钠制备活性硅酸, 将活性硅酸与聚合硫酸铁反应合成聚硅硫酸铁混凝剂, 并研究了相关机理。由于正硅酸乙酯水解很缓慢, 容易控制, 可以得到重现性好的产物, 有利于进行除藻性能的研究。通过正交实验等研究获得了聚硅硫酸铁的优化合成条件, 即铁硅摩尔比为 1.0, 反应温度为 50 °C 和反应时间为 60 min。论文还研究了优化条件下合成的聚硅硫酸铁混凝剂除藻性能, 得到除藻优化条件, 即原水的 pH 值为 11.0、预氧化剂的投加量为 0.70 mg/L、聚硅硫酸铁的投加量为 24.1 mg/L。

关键词:聚硅硫酸铁; 除藻; 水处理; 正硅酸乙酯

中图分类号: X505 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-4764(2009)06-0102-05

Preparation of Poly-ferric Silicate Sulfate (PFSS) from Tetraethylorthosilicate and Its Algae Removal Performance

ZHENG Huai-li, XIE Li-guo, GAO Xu, TAN Hong-fang, YANG Bo, JI Fang-ying

(Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Econ-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China)

Abstract: Poly-ferric silicate sulfate flocculants were prepared by using tetraethylorthosilicate and poly-ferric sulfate as raw materials. The relevant mechanism was studied. And it was found that since tetraethylorthosilicate had the characteristics of slow hydrolyzation, the reaction was easy to control. Thus, the products had a good repeatability, which was better for the study of algae removal. The optimum preparation conditions of poly-ferric silicate sulfate were determined by using orthogonal design, in which Fe/SiO₂ mole ratio was 1, polymeric temperature was 50 °C and polymeric time was 60 minutes. Furthermore, the optimum conditions of removals algae were determined as well, in which when the pH of raw waste water was 11.0, the dosage of PFSS prepared in the optimum condition was 24.1mg/L and the dosage of pre-oxidation was 0.7mg/L.

Key words: poly-ferric silicate sulfate flocculants; algae removal; Water Treatment; tetraethylorthosilicate (TEOS)

在水污染控制方法中, 混凝法是最常用、最重要的方法之一^[1-6]。在混凝处理中, 混凝剂的种类、品种的好坏是关系到混凝处理效果的关键因素。聚硅硫酸铁 (PFSS) 是一种新型的铁硅复合无机高分子混凝剂, 具有混凝效果好、处理低温低浊水有特效、

价格便宜和在水中的铁残留量低等优点^[7]。近几年来有关聚硅硫酸铁等铁系混凝剂的研究成为无机高分子混凝剂研究领域的热点之一^[8-10]。目前聚硅硫酸铁的制备是采用在硅酸钠 (水玻璃) 中加酸制得活化硅酸, 然后再与铁聚合。这种方法容易形成铝硅

收稿日期: 2009-05-10

基金项目: 国家自然科学基金 (20777095); 重庆市重点科技攻关项目 (CSTC, 2006AB7055); 教育部高等学校科技创新工程重大项目培育资金项目 (708071)

作者简介: 郑怀礼 (1957-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事污水处理技术研究, (E-mail) zhl@cqu.edu.cn.

的嵌段共聚物或各自的均聚物,产物重现性不好容易凝胶,从而影响到其实际应用。正硅酸乙酯(TEOS)在水中可水解成硅酸,经缩聚可得聚硅酸(PS),这个过程较为缓和,容易控制,在固体材料领域得到应用^[11]。该文就是利用正硅酸乙酯的这一特性制备活性硅酸,然后由PS与聚合硫酸铁(PFS)反应生成聚硅硫酸铁混凝剂。利用正硅酸乙酯为硅源制备聚硅硫酸铁混凝剂尚未见他人报告。本文确定了聚硅硫酸铁的最优合成条件。

随着城镇化和工业生产的快速发展,一些城镇生活污水和工业废水排入水体,使天然水体的富营养化日益严重,水华事件在中国频繁发生,对水体除藻的研究和探索,既具有理论意义,也具有好的应用前景。如何有效控藻也属于水污染控制领域的国际性研究热点之一^[12-18]。化学除藻法是一种简便易行和便于操作的方法。笔者利用优化条件下合成的PFSS来处理含藻废水,同时研究了含藻废水过程中几种主要因素间的关系,研究结果令人满意。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

ZR4-6 混凝试验搅拌机(深圳市中润水工业技术发展有限公司)、Delta320 台式 pH 计(梅特勒-托利多仪器有限公司)、DR/800 比色计(American Hach)、DF-II 型集热式磁力搅拌器(江苏省金坛市正基仪器有限公司)、奥林巴斯 IX-71 生物倒置式荧光显微镜(梅特勒-托利多仪器有限公司)。

正硅酸乙酯(TEOS)(CP, SiO₂ = 28.0%)、聚合硫酸铁(密度 1.6 × 10³ kg/m³, 铁含量为 11%)、浓硫酸(AR)、高锰酸钾(0.2%, 用 AR 级的高锰酸钾配制)。

1.2 PFSS 的制备

向 200 mL 的烧杯中加入 10.0 mL 的 TEOS、一定量的聚合硫酸铁和蒸馏水(加水的目的是控制产物的最终硅的质量浓度为 1.3%),在一定温度下反应一段时间后,调节 pH 值至 1.5 静止熟化 24 h。

1.3 混凝实验

各取 1.0 L 含藻废水分别置于六联搅拌器的烧杯中,先加入一定量的预氧化剂(高锰酸钾)快速搅拌(300 r/min)3 min;然后在快速搅拌(300 r/min)时投加一定量的 PFSS,继续搅拌 30 s;再在 150 r/min 搅拌速度下搅拌 3 min;最后在 40 r/min 的搅拌速度下搅拌 10 min;静止沉降 30 min,取液面下 3.0 cm 处清液使用显微计数法^[19]测水样中残余的藻总数。

2 结果与讨论

2.1 PFSS 的优化制备条件的研究

按照正交试验法,设计了铁硅摩尔比、反应温度

和反应时间的 3 因素 3 水平的正交实验,实验结果见表 1。

表 1 制备 PFSS 的正交实验表(L₉(3³))

| 序号 | A/Fe ³⁺ /SiO ₂ = | B/反应温度/℃ | C/反应时间/min | 除浊率/% |
|-------------|--|----------|------------|-------|
| 1 | 1(0.5) | 1(30℃) | 1(30 min) | 91.21 |
| 2 | 1 | 2(40℃) | 2(45 min) | 95.13 |
| 3 | 1 | 3(50℃) | 3(60 min) | 96.20 |
| 4 | 2(1) | 1 | 3 | 97.60 |
| 5 | 2 | 2 | 1 | 98.17 |
| 6 | 2 | 3 | 2 | 96.36 |
| 7 | 3(2) | 1 | 2 | 89.54 |
| 8 | 3 | 2 | 3 | 94.36 |
| 9 | 3 | 3 | 1 | 96.45 |
| \bar{T}_1 | 94.18 | 92.78 | 95.28 | |
| \bar{T}_2 | 97.38 | 95.89 | 93.68 | |
| \bar{T}_3 | 93.45 | 96.34 | 96.05 | |
| R | 3.93 | 3.56 | 2.37 | |

注:表中 A、B 和 C 分别代表三种因素,即:Fe³⁺/SiO₂、反应温度和反应时间,其中每个因素中的 1、2 和 3 代表各自的水平。在混凝实验时混凝剂的投加量为 10.8 mg · L⁻¹(以铁的量作为计量标准),混凝实验按照混凝实验方法,硅藻土模拟废水的浊度为 95。

按照正交实验的数据分析(分析的数据见表 1),可得出以下结论:1)聚硅硫酸铁混凝剂合成的优化条件是:铁硅摩尔比为 1、反应温度为 50℃、反应时间为 60 min。2)因为 R_A > R_B > R_C,所以影响混凝性能的主要因素是铁硅摩尔比,其次是反应温度,最后是反应时间。按照优化配比合成 PFSS 并进行混凝实验,得出平均除浊率为 98.81%,故优化条件符合要求。

若初次熟化时的 pH 值过高,则反应产物呈黑褐色且不稳定,长时间保存会有固体颗粒生成,凝胶时间变短;若初次熟化时的 pH 值过低,则产物呈淡黄色,聚合度不高,容易凝胶。在 pH = 1.5 左右合成的 PFSS 保存时间长、混凝效果好。因为此酸度区域恰好处在硅酸聚合“N”形胶凝曲线的最高点(或等电点)之右和最低点之左(该区域是硅酸聚合酸性机制和碱性机制共存区),在此范围内,适量高价金属离子的加入能起桥联作用,形成相对稳定的桥联聚合物。故论文没有把初次熟化时的 pH 值作为正交实验条件讨论。

反应温度和时间都会影响聚合反应,一般随着反应温度的升高,反应程度加深;随着反应时间的延

长,反应程度也加深。但是反应约为 1h 后其絮凝效果变化不大,反应温度和时间的变化对混凝剂的性能的影响较小,从絮凝能力和经济成本考虑,该文选取反应时间为 1.0 h 和反应温度为 50 ℃。

若铁硅摩尔比过低,则铁浓度较低,铁以单核和低聚态为主,铁硅以铁硅均聚的小分子产物存在,主要的结构是 Fe-Si-Fe、Fe-O-Si-O-Fe;若铁硅摩尔比过高,则铁以高聚态为主,铁硅以共聚形态为主。只有当铁浓度适当时,铁才主要以有效形态存在,并且此时的铁硅聚合度很高,其电中和与网捕能力都很强。铁硅摩尔比过高或者过低,其凝胶时间较短,稳定性较差。铁盐的加入,除部分参与桥联聚合外,有一部分还能在溶液中形成多种水解体,因而 PFSS 是含有硅酸聚合体、桥联聚合体和多种铁质水解体的复合型无机高分子絮凝剂,能同时发挥“吸附架桥”、“电中和”和“螯合网捕”等多种混凝功效。上述作用的相互配合,有效提高了 PFSS 的混凝除浊性能。

2.2 混凝法处理含藻废水的优化条件研究

除藻效果的影响因素有温度、水体 pH 值、混凝剂投加量、水力条件、水中共存盐类、混凝剂种类、预氧化剂种类等。该文重点研究水体 pH 值、混凝剂投加量和预氧化剂的投加量对除藻效果的影响,研究结果见表 2。

表 2 除藻的正交试验表(L₉(3³))

| 序号 | A/pH 值 | B/混凝剂加入量/ (mg · L ⁻¹) | C/预氧化剂加入量/ mg | 除藻率/% |
|-------------|---------|--------------------------------------|------------------|-------|
| 1 | 1(7.0) | 1(9.6) | 1(0.4) | 57.0 |
| 2 | 1 | 2(16.9) | 2(0.7) | 53.6 |
| 3 | 1 | 3(24.1) | 3(1.0) | 86.5 |
| 4 | 2(9.0) | 1 | 2 | 93.8 |
| 5 | 2 | 2 | 3 | 91.4 |
| 6 | 2 | 3 | 1 | 98.4 |
| 7 | 3(11.0) | 1 | 3 | 97.4 |
| 8 | 3 | 2 | 1 | 98.7 |
| 9 | 3 | 3 | 2 | 99.6 |
| \bar{T}_1 | 65.7 | 82.7 | 89.8 | |
| \bar{T}_2 | 94.5 | 81.2 | 82.3 | |
| \bar{T}_3 | 98.6 | 94.8 | 93.8 | |
| R | 32.9 | 12.1 | 11.5 | |

注:表中 A、B 和 C 分别代表三种因素,即:pH 值、PFSS(最佳条件下合成)的投加量和预氧化剂 KMnO₄ 投加量,其中每个因素中的 1、2 和 3 代表各自的水平。含藻废水的含藻量为 860 万个/L,最佳处理条件下的上层清液浊度为 2 度,色度为 25 mg/L。

由表 2 可以得出以下结论:1)因为 $R_A > R_B > R_C$,可以知道由聚硅硫酸铁絮凝剂处理的含藻水中,废水 pH 值对混凝效果影响最大,混凝剂的投加量次之,预氧化剂的影响最小。2)合成的新型聚硅硫酸铁絮凝剂处理高含藻废水的优化处理条件是:废水的 pH 值为 11、混凝剂的投加量为 24.1 mg/L 和预氧化剂的投加量为 1.0 mg/L。按照上述优化配比的实验条件进行除藻实验,得出平均除藻率为 99.6%。从经济成本和处理后废水的色度考虑,取混凝的优化条件:废水的 pH 值为 11、PFSS 的投加量为 24.1 mg/L、预氧化剂的投加量为 0.70 mg/L。

低温低浊水混凝困难,采用的措施往往是控制水温或是采用受水温影响较小的铁系混凝剂和活性硅酸作为助凝剂,或者使用受温度影响很小的新型聚硅酸金属盐无机高分子混凝剂,所以实验没有考虑温度的影响。

未使用预氧化剂的除藻效果不理想,而其它预氧化剂又有各自的不足,故该文采用高锰酸钾作为预氧化剂。高锰酸钾对藻类有良好的灭活作用^[20],并且高锰酸钾的还原产物为新生态水合二氧化锰,对藻类有吸附凝聚作用,从而增大了藻类的体积和密度,使藻类易于沉淀和去除。

在试验中,高锰酸钾加入量越多,滤渣越偏向黄绿色甚至土黄色,这是由于高锰酸钾氧化了叶绿素。

在适当的 pH 值(即偏碱性)条件下,藻类被氧化变成黄绿色时,表明取得了很好的除藻效果。但是在中性或酸性条件下,混凝剂投加量相同时,增加预氧化剂的量可以大大增强混凝效果,这是由于高锰酸钾的还原产物为新生态水合二氧化锰,对藻类有吸附凝聚的作用,从而增大了藻类的体积和密度,使藻类易于沉淀和去除。

含藻废水的 pH 值约在 8.5 至 9.6 之间,故正交实验中的 pH 值分别定为 7.0、9.0 和 11.0。结果表明,在 pH 为 9.0 和 11.0 的情况下,聚硅硫酸铁絮凝剂都能取得很好的混凝效果。pH 值为 11.0 时取得的混凝效果最好,该条件下形成的絮体大而密实,矾花沉降速度快。

该混凝方法的预氧化阶段是通过高锰酸钾的强氧化作用,杀死藻类,而使藻类表面负电位值和粘性降低。为了使化学除藻过程中预氧化剂、絮凝剂和藻细胞直接并充分接触,实验中需要搅拌,使除藻药剂与藻类细胞充分接触,以取得理想的效果。所以预氧化阶段搅拌速度选为 300 r/min;混凝阶段较之慢

些,应选择转速 150 r/min;第三阶段要缓慢搅拌,促使吸附架桥作用和絮体长大,因此选用转速为 40 r/min。

在除藻研究中,藻类去除率是衡量除藻效果的一项重要指标。水样处理前后,藻类监测通常采用显微计数和叶绿素 a 的测定这两种方法来确定除藻效果。

在实际应用中,依据不同的藻类去除机制,可以选择适当的监测方法。一般认为,化学氧化除藻大都使用强氧化剂,将它们投入含藻的水体后,能穿透藻类细胞壁,扩散至细胞内部氧化叶绿素,使藻类代谢终止,直至死亡,故宜采用叶绿素 a 法。而生物法除藻是利用生物对藻类的吸附,捕食和分解等作用去除藻类,则应采用显微计数法评定。

显微计数技术是一种简单、直观反映藻类生物量的方法。借助显微镜和计数框可以对水体中藻类的数量或体积作直接的定量,对操作的要求及实验条件要求也不苛刻,容易得到较为准确的数据。该文采用的是混凝法,加入的强氧化剂高锰酸钾预氧化时间较短,在显微镜下检测发现藻类并没有破损,故可以用显微计数法。在实际应用中,人们倾向于用自然单位计数法对水体含藻量作出评定;所以该文采用显微计数法。

PFSS 混凝剂适用于弱酸性、中性及偏碱性的水质。因为 PFSS 混凝剂的混凝作用主要是由羟基硫酸铁的电中和作用和吸附架桥与卷扫作用。污水 pH 值影响胶体颗粒表面电荷的 zeta 电位,污水显酸性时胶体颗粒表面电荷的 zeta 电位为正,污水显碱性时胶体颗粒表面电荷的 zeta 电位为负。当污水为弱酸性时,PFSS 克服静电斥力作用,利用吸附架桥与卷扫作用使正电荷的胶体颗粒脱稳聚集;当污水为中性及偏碱性时,PFSS 利用其电中和、吸附架桥与卷扫作用对胶体颗粒进行混凝。该文处理的高含藻水是偏碱性的,虽然当藻类浓度达到 100 万个/L 以上时,含藻水的混凝效果会受到一定的影响,但是本研究依然取得了极好的效果,这表明 PFSS 是一种性能优异的混凝剂。

由上述的结果讨论得出,除藻的优化条件:废水 pH 值为 11、预氧化剂 K_2MnO_4 的加入量为 0.70 mg/L、自制混凝剂 PFSS 的加入量为 24.1 mg/L。按此优化条件,处理实验所用的废水,每吨废水用药剂为 0.017~0.019 元/t,实验所用的废水为高藻废水,如果使用低藻废水,费用还会降低。此外,在工程上,考虑运行周期缩短,整体综合水处理成本还会

进一步下降。此外,由于 $KMnO_4$ 的加入,对去除 COD 能力会进一步增强,处理后的综合水质还会进一步改善。

3 结 论

1)PFSS 的稳定性受 Si 的含量、Fe/Si 摩尔比和混凝剂 pH 值的影响。所选择 Si 质量的含量为 1.3%,Fe/Si 摩尔比为 1.0,混凝剂的 pH 值在 1.3~1.8 之间,可以得到稳定性较好的 PFSS 混凝剂产物;获得稳定性较好 PFSS 机理在于 TEOS 水解很缓慢,容易控制;可以得到重现性好的产物。

2)对除藻效果影响最大的因素是 pH 值。混凝过程中,有效地控制 pH 值,可有效节约混凝剂及预氧化剂的用量。PFSS 处理高含藻废水的优化条件是:废水 pH 值为 11.0、预氧化剂 K_2MnO_4 的投加量为 0.70 mg/L、自制混凝剂 PFSS 的投加量为 24.1 mg/L。

参考文献:

- [1] 李凤亭,张善发,赵艳. 混凝剂与絮凝剂[M]. 北京化学工业出版社,2005.
- [2] LUIGI RIZZO, ANNAMARIA DI GENNARO, MARIALUISA GALLO, et al. Coagulation/Chlorination of surface water: a comparison between chitosan and metal salts[J]. Separation and Purification Technology, 2008, 62:79-85.
- [3] YUBIN ZENG, JUNBOUM PARK. Characterization and coagulation performance of a novel inorganic polymer coagulant-poly-zinc-silicate-sulfate[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009, 334:147-154.
- [4] LEI GUO-YUAN, MA JUN, GUAN XIAO-HONG, et al. Effect of basicity on coagulation performance of polyferric chloride applied in eutrophicated raw water[J]. Desalination, 2009,247:518-529.
- [5] GAO BAO-YU, YUE QIN-YAN, WAQNG YAN. Coagulation performance of polyaluminum silicate chloride(PASiC) for water and wastewater treatment[J]. Separation and Purification Technology, 2007,56: 225-230.
- [6] ZHENG HUAI-LI, SUN XIU-PING, HE QIANG. Study on synthesis and trapping property of dithiocarbamates macromolecule heavy metal flocculant[J]. Journal of Applied Polymer Science,2008, 1(110): 2461-2466.

- [7] 付英,于水利. 固体聚硅硫酸铁混凝剂的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.
- [8] 郑怀礼,王白雪,张占梅. 无机高分子复合絮凝剂 PFSS 中硅的形态分析[J]. 化工学报, 2007,58(11): 1591-1595.
ZHENG HUAI-LI, WANG BAI-XUE, ZHANG ZHAN-MEI. Si speciation analysis of inorganic high polymer flocculant PFSS [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering. 2007,58(11): 1591-1595.
- [9] MOUSSAS P A, ZOUBOULIS A I. A study on the properties and coagulation behaviour of modified inorganic polymeric coagulant-polyferric silicate sulphate (PFSiS) [J]. Separation and Purification Technology, 2008,63:475-483.
- [10] 郑怀礼,彭德军,黄小红. 聚合硫酸铁絮凝剂的絮凝形态光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 26(12): 2480-2484.
ZHENG HUAI-LI, PENG DE-JUN, HUANG XIAO-HONG. Study on the spectrum of the flocculent conformation of polymer ferric sulfate flocculants [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007, 26 (12): 2480-2484.
- [11] MENDEZ VIVAR J, MENDOZA BANDALA A. Spectroscopic study on the early stages of the polymerization of hybrid TEOS-RSi(OR')₃ sols [J]. Journal of Non-crystalline Solids, 2000, 26 (1): 127-136.
- [12] ZHANG GUANG-MING, ZHANG PAN-YUE, WANG BO. Ultrasonic frequency effects on the removal of *Microcystis aeruginosa* [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2006(13): 446-450.
- [13] ZHANG GUANG-MING, WANG BO, WANG LI. Removal of algae by sonication-coagulation [J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2006, 41 (7):1379-1390.
- [14] JEN JENG CHEN, HSUAN HSIEN YEH, I-CHENG TSENG. Effect of ozone and permanganate on algae coagulation removal-Pilot and bench scale tests [J]. Chemosphere, 2009, (74):840-846.
- [15] PARSONS R K, PARSONS S A, JEFFERSONS B. Successful removal of algae through the control of zeta potential [J]. Separation Science and Technology, 2008,43(7):1653-1666.
- [16] KWAK D H, KIM S J, JUNG H J. Removal of clay and blue-green algae particles through zeta potential and particle size distribution in the dissolved air flotation process [J]. Water Science and Technology, Water Supply, 2006, 6(1): 95-103.
- [17] MA JUN, LEI GUO-YUAN, FANG JING-YUN. Effect of algae species population structure on their removal by coagulation and filtration processes - A case study [J]. Journal of Water Supply, Research and Technology-AQUA, 2007, 56(1):41-54.
- [18] LIANG HENG, NAN JUN, HE WEN-JIE. Algae removal by ultrasonic irradiation-coagulation [J]. Desalination, 2009, 239: 191-197.
- [19] 刘培启,胡文容,李力. 水源水中除藻研究中藻类监测方法的选用 [J]. 环境监测管理与技术, 2002, 14(3): 16-20.
LIU PEI-QI, HU WEN-RONG, LI LI. Selection of algal monitoring method in source water algal-removing research [J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2002, 14(3): 16-20.
- [20] 任芝军,马军. 高锰酸盐复合药剂强化常规水处理工艺 [J]. 水处理技术, 2005, 31(8): 74-79.
REN ZHI-JUN, MA JUN. Full-scale production study of enhanced conventional water treatment with permanganate composite chemical [J]. Technology of Water Treatment, 2005, 31(8): 74-79.

(编辑 胡玲)