

# 聚硅酸硫酸铁类混凝剂的混凝性能研究

冯晨<sup>1</sup>, 孙连鹏<sup>2</sup>, 郭彦娟<sup>3</sup>, 仇荣亮<sup>2</sup>

(1. 广州市新之地环保产业有限公司, 广东广州 510380;

2. 中山大学环境科学与工程学院, 广东广州 510275;

3. 广州市城市排水监测站, 广东广州 510010)

**摘要:** 针对聚硅酸硫酸铁类混凝剂的混凝性能进行研究, 并以珠江广州中大码头段作为实验水样的来源, 选择聚硅酸硫酸铁 (PFSS)、含硼聚硅酸硫酸铁 (PFSSB) 和含锌聚硅酸硫酸铁 (PFSSZ) 三种混凝剂, 通过实验研究分别探寻 PFSS、PFSSB、PFSSZ 在混凝效果最佳时的各金属组分与硅的最佳比例, 从而为替代现有的混凝剂处理微污染的地表水提供可能性的依据。

**关键词:** 混凝剂; 聚硅酸硫酸铁; 混凝性能; 最佳混凝效果

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2010)06-0026-05

## STUDY ON PROPERTIES OF A FLOCCULANT FOR POLYMERIC FERRIC SILICATE SULFATE

FENG Chen<sup>1</sup>, SUN Lian-peng<sup>2</sup>, GUO Yan-juan<sup>3</sup>, QIU Rong-liang<sup>2</sup>

(1. *Guangzhou NewEarth Environmental Protection Industry Co. Ltd, Guangzhou 510380, China*; 2. *Department of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China*; 3. *Guangzhou City Sewage Monitoring Station, Guangzhou 510010, China*)

**Abstract:** The focus is on Studying the Properties of a flocculant for polymeric ferric silicate sulfate in this paper. The water of The Pearl River from the Zhongda Wharf outside the north gate of Sun Yat-sen University is regarded as the water sample in the experiment. The Properties of this kind of flocculants is Investigated through the experiment, by using PFSS, PFSSB, PFSSZ, and each optimal molar ratio of the component of each flocculant-PFSS, PFSSB, PFSSZ, is sought, in order to offer the basis of substituting the existing flocculants for treating low polluted surface water.

**Keywords:** flocculants; polymeric ferric silicate sulfate; study on properties of a flocculant; optimum of flocculating.

## 0 前言

近年来, 随着现代工农业的发展, 水污染日益严重, 许多作为饮用水源的地表水已经在不同程度上受到污染, 同时, 由于人们对饮用水水质的要求

日益提高, 使得传统的饮用水处理工艺越来越难以满足新的用水要求, 新的处理方法与处理手段的研究已经成为水处理行业的研究热点。采用新型混凝剂替代传统的混凝剂以取得更好的处理效果和较低的运行成本已经得到研究者的认可<sup>[1,2]</sup>。

相对于工业废水来说, 许多受污染的地表饮用水源的污染物含量较低, 属于微污染地表水。传

统的铝盐尽管价格便宜、来源广泛,但对于微污染水处理效果不是很理想,而且人们对于生存质量的要求日益提高,处理水中残余铝的生物毒性也颇让人担忧,所以硫酸铝(AS)以及聚合氯化铝(PAC)的使用量都有待商榷。而铁系类混凝剂不存在残余毒性问题,而且在pH值和水温的适应性等方面都优于铝系混凝剂。聚合硅酸铁盐是一类新型无机高分子混凝剂,是在聚硅酸和铁盐混凝剂的基础上发展起来的复合产物,它综合铁盐的电中和作用和聚硅酸的吸附架桥作用,混凝性能更强。该类混凝剂的开发研究在国外始于上个世纪90年代初,在国内始于90年代中期。这类混凝剂相比聚合铝(PAC)具有无毒、絮凝体形成快、致密、絮团粗大、沉降速度快和在除浊、除油、脱色、除藻方面效果好等优点<sup>[3-5]</sup>。聚硅酸金属盐类混凝剂的优良特性引起了研究者的广泛关注,一些研究者将金属硼和锌等加入到聚硅酸金属盐中,获得了高效、无毒、适用性强的新型混凝剂<sup>[6-8]</sup>。

聚硅酸硫酸铁类混凝剂已经在实验研究中获得了较好的效果,但对于微污染地表水的处理的研究则较少。本实验将自行制备三种聚硅酸硫酸铁类混凝剂:聚硅酸硫酸铁(简称PFSS)、含硼聚硅酸硫酸铁(简称PFSSB)、含锌聚硅酸硫酸铁(简称PFSSZ),将其用于处理微污染河流水-珠江水,对其混凝处理效果进行研究和比较,探寻各自的最佳配方比例,以期能够解决传统铝盐混凝剂对珠江水处理过程中投加量大,处理效果较差的问题。

## 1 实验仪器及实验方法

### 1.1 实验试剂与仪器

主要实验试剂包括: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (AR)、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (AR)、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ (AR)、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (AR)、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (AR)、COD测定专用氧化剂、催化剂、其他常规试剂等。

主要试验仪器包括:JJ4六联电动搅拌器、721型分光光度计、XJ-1型COD消解仪等

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 水样采集

实验所用水样采自珠江广州段,采样点在中山大学北门外的中大码头。

#### 1.2.2 聚硅酸硫酸铁类混凝剂的制备方法

制备聚硅酸类混凝剂需要注意各成分的比

例,并控制适宜的pH值,控制适当的碱化度,参考目前多数研究者认可的制备聚硅酸类混凝剂的方法来制备聚硅酸硫酸铁(PFSS)、含硼聚硅酸硫酸铁(PFSSB)和含锌聚硅酸硫酸铁(PFSSZ)。方法如下:

取一定量水玻璃溶液用蒸馏水稀释至一定浓度( $\text{SiO}_2$ 含量为2%~3%),用硫酸调pH值到5.0~5.5,搅拌均匀后静置30min使硅酸聚合,然后从熟化水玻璃(聚硅酸)中取出n等分,控制合适的比例,加入一定量的硫酸铁/硫酸铁和硼砂/硫酸铁和硫酸锌,搅拌溶解,并恒温于25℃在水浴锅内,静置30min,各加入适量的无水碳酸钠进行碱化,最后分别在各产品中加入少许的蒸馏水,将产品稀释至同样体积,即得到一定碱化度,不同金属组分与硅比例的聚硅酸硫酸铁/含硼聚硅酸硫酸铁/含锌聚硅酸硫酸铁混凝剂。

#### 1.2.3 混凝实验方法:

配置一定量的聚硅酸硫酸铁类混凝剂;再取500mL水样于烧杯中,在250r/min的快速搅拌下,加入一定量的聚硅酸硫酸铁类混凝剂,保持1min;然后在60r/min的搅拌速度下慢搅6min;停止搅拌后,静置沉降6min。在烧杯中部距液面下2~3cm处吸取适量的上清液测定剩余浊度和剩余COD值(由于水样受到潮汐、上游污染源排放等因素影响,每次所取水样水质变化较大,为减小实验误差,每次取来水样后马上进行实验)。

#### 1.2.4 浊度的测定方法

使用分光光度法测定原水与沉后水余浊。

#### 1.2.5 COD的测定方法:

使用COD消解仪测定原水与沉后水COD。

## 2 不同金属组分与硅比例对混凝效果的影响

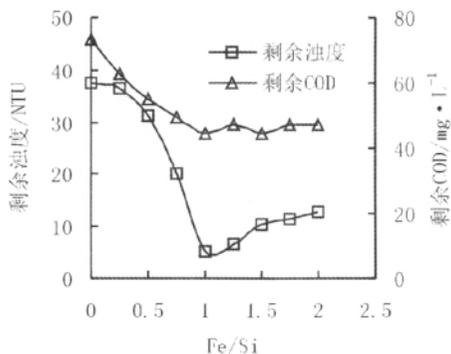


图1 不同Fe/Si比的混凝效果

### 2.1 聚硅酸硫酸铁(PFSS)

在混凝剂的配置过程中固定水玻璃的用量,通过改变硫酸铁的用量来配置不同 Fe/Si 的 PFSS 混凝剂。然后用配制好的 PFSS 分别处理相同水样,综合考虑剩余浊度和剩余 COD 值,确定混凝效果最佳时 PFSS 的 Fe/Si。投药量定为 30mg/L。分别测定 Fe/Si 在 0、0.25、0.5、0.75、1.0、1.25、1.5、1.75、2.0 时的沉后水浊度和 COD 指标,实验结果见图 1 所示。

由图 1 可见,综合考虑剩余浊度和剩余 COD,随着 Fe/Si 比的增大,Fe<sup>3+</sup>生成多羟基络合离子对水中带负电荷的胶体物质的吸附、电中和作用加强,使混凝效果增强,直到 Fe/Si 比为 1.0 时,混凝效果达到最佳,剩余浊度达到 5.37NTU,剩余 COD 达到 44.48 mg/L,且浊度去除率达到 86.97%,COD 去除率达到 46.88%。随着 Fe/Si 比的继续增大,混凝效果有所下降。另外,实验发现在 Fe/Si=1.0 时混凝剂的稳定性能也达到较好的效果。

### 2.2 含硼聚硅酸硫酸铁(PFSSB)

在混凝剂的配置过程中固定水玻璃和硫酸铁的用量,即固定 Fe/Si=1.0;配置不同 B/Si 比的 PFSSB 混凝剂,然后用配制好的 PFSSB 混凝剂来处

理水样,综合考虑剩余浊度和剩余 COD 值,确定混凝效果最佳时含硼聚硅酸硫酸铁(PFSSB)的 B/Si。投药量定为 30 mg/L。分别测定 B/Si 在 0、0.15、0.30、0.45、0.60、0.75、0.90、1.05 时的沉后水浊度、COD 指标,实验结果见图 2 所示。

由图 2 可知,综合考虑剩余浊度、剩余 COD, B/Si 比为 0.15 时,混凝效果达到最佳,剩余浊度达到 6.61NTU,剩余 COD 达到 28.52 mg/L,且浊度去除率达到 87.08%,COD 去除率达到 35.88%。随着 B/Si 比的继续增大,混凝效果明显下降。

采用同样的方法,在混凝剂的配置过程中固定水玻璃和硼砂的用量,即固定 B/Si=0.15;配置不同 Fe/Si 比的 PFSSB 混凝剂。用不同 Fe/Si 的 PFSSB 来处理水样,综合考虑剩余浊度和剩余 COD 值,确定混凝效果最好时含 PFSSB 的 Fe/Si。投药量定为 30 mg/L。分别测定 Fe/Si 在 0、0.25、0.5、0.75、1.0、1.25、1.50、1.75 时的沉后水浊度、COD 指标,试验结果见图 3 所示。

由图 3 可知,Fe/Si 比在 0.5 时,PFSSB 混凝效果达到最佳,剩余浊度 7.84 NTU,剩余 COD 20.67 mg/L,且浊度去除率达到 83.88%,COD 去除率达到 39.25 %。另外,随着 Fe/Si 比的继续增大,混凝效果下降。

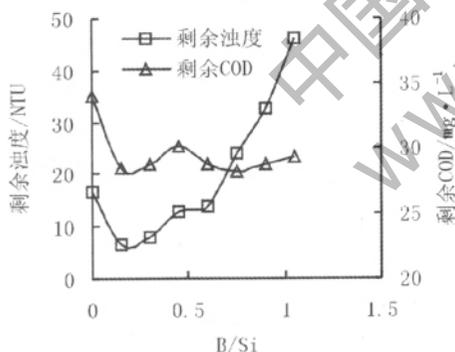


图2 不同B/Si比的混凝效果

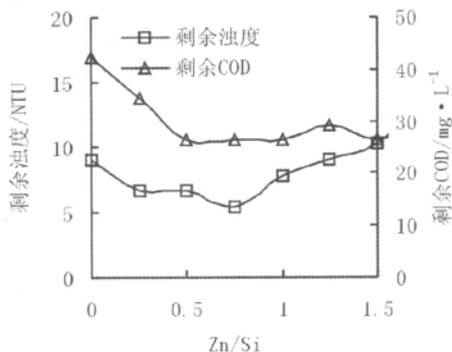


图4 不同Zn/Si比的混凝效果

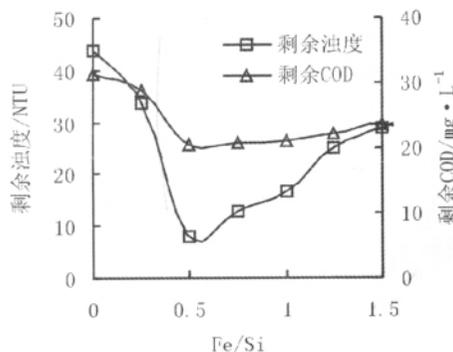


图3 不同Fe/Si比的混凝效果

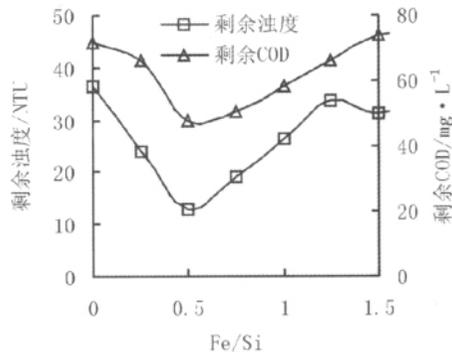


图5 不同Fe/Si比的混凝效果

综合考虑,对于 PFSSB,在  $B/Si=0.15, Fe/Si=0.5$  时的混凝效果最佳,在这个比例下混凝剂的稳定性能也达到不错的效果。

### 2.3 含锌聚硅酸硫酸铁(PFSSZ)

在混凝剂的配置过程中固定水玻璃和硫酸铁的用量,即固定  $Fe/Si=1.0$ ;配置不同  $Zn/Si$  比的 PFSSZ 混凝剂。用配制好的 PFSSZ 混凝剂分别来处理水样,综合考虑剩余浊度和剩余 COD 值,确定混凝效果最好时 PFSSZ 的  $Zn/Si$ 。投药量定为  $30\text{ mg/L}$ 。分别测定  $Zn/Si$  在  $0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5, 1.75$  时的沉后水浊度、COD 指标,实验结果见图 4 所示。

由图 4 可知,随着  $Zn/Si$  比的增大,  $Zn^{2+}$  生成多羟基络合离子对水中带负电荷的胶体和悬浮物的吸附、电中和作用加强,混凝效果增强,直到  $Zn/Si$  比为  $0.75$ ,达到最佳,剩余浊度  $5.37\text{ NTU}$ ,剩余 COD 为  $26.48\text{ mg/L}$ ,且浊度去除率达到  $86.14\%$ ,COD 去除率达到  $50\%$ 。随着  $Zn/Si$  比的继续增大,混凝效果下降。

采用同样的方法,在混凝剂的配置过程中固定水玻璃和硫酸锌的用量,即固定  $Zn/Si=0.75$ ;配置不同  $Fe/Si$  比的 PFSSZ 混凝剂。用配制好的 PFSSZ 混凝剂来处理水样,综合考虑浊度和 COD 值,确定混凝效果最好时含锌聚硅酸硫酸铁(PFSSZ)的  $Fe/Si$ 。投药量定为  $30\text{ mg/L}$ 。分别测定  $Fe/Si$  在  $0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5, 1.75$  时的沉后水浊度、COD 指标,实验结果见图 5 所示。

由图 5 可知,当  $Fe/Si$  比为  $0.5$  时,PFSSZ 混凝效果达到最佳,剩余浊度  $12.79\text{ NTU}$ ,剩余 COD 达到  $47.66\text{ mg/L}$ ,且浊度去除率达到  $79.44\%$ ,COD 去除率达到  $40\%$ 。随着  $Fe/Si$  比的继续增大,混凝效果有所下降。

综合考虑,对于 PFSSZ,在  $Zn/Si=0.75, Fe/Si=0.5$  时的混凝效果最佳,实验发现这个比例下混凝剂的稳定性能也达到较好的效果。

## 3 聚硅酸硫酸铁类混凝剂混凝效果对比

在各种聚硅酸类混凝剂的最佳配比及其它混凝条件均相同的情况下,对 PFSS、PFSSB、PFSSZ、硫酸铝(AS)的混凝性能进行了平行比较,比较结果见图 6 和图 7 所示。为了确保可比性,所有混凝剂投加量均以混凝剂 Al、Fe 单位体积的摩尔数为准,即以  $\text{mmol/L}$  计。

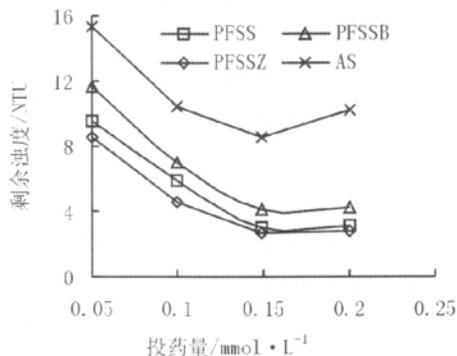


图6 不同混凝剂的沉后水余油比较

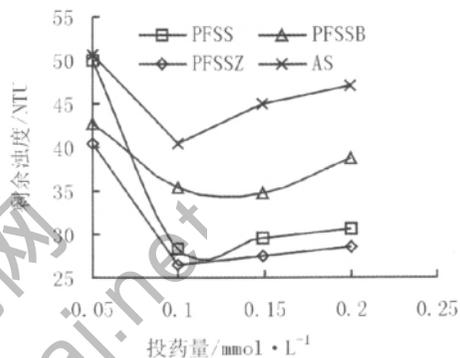


图7 不同混凝剂的沉后水COD比较

由图 6 和图 7 可以看出,三种聚硅酸硫酸铁类混凝剂不论在除油,还是在去除 COD 上,性能都优于硫酸铝。这是因为聚硅酸属于带负电荷的无机高分子阴离子,硅酸聚合物可以在水中向各个方向聚合,形成支状、链状或网状的立体结构,具有很强的粘结聚集能力和吸附架桥能力。加入金属离子后,聚硅酸金属盐类可以同时拥有金属离子的电中和能力和硅酸的吸附架桥能力。

特别是含锌的聚硅酸金属盐 PFSSZ,比起同类聚硅酸盐,性能上更甚一筹。刘和清等曾经用电镜观察含锌聚硅酸类混凝剂的显微结构,发现聚硅酸锌混凝剂呈链网状、层状结构,这种结构使得含锌混凝剂在桥连卷扫作用上比硫酸铝类、其他铁类聚硅酸盐等优良<sup>[9]</sup>。此外,锌离子分子量大,生成的絮凝体密实、沉淀速度快。含锌聚硅酸硫酸铁类混凝剂可以成为一种性能优良、前景广阔的混凝剂。

## 4 结论

(1)聚硅酸硫酸铁类混凝剂在浊度去除率与 COD 去除率方面的效果比较理想。加入 B,Zn 会使混凝效果有所提高,PFSSZ 具有更好的混凝效果。

(2)在处理微污染地表水时,综合考虑浊度去除率、COD去除率和稳定性能,PFSS的最佳配方比例是 Fe /Si=1.0;PFSSB的最佳配方比例是 B/Si=0.15,Fe /Si=0.5;PFSSZ的最佳配方比例是 Zn/Si=0.75,Fe /Si=0.5,此时,三者均有最优的混凝效果和稳定性能。

(3)聚硅酸硫酸铁类混凝剂在高效除浊的同时具有较好的去除COD的效果,有望代替传统的硫酸铝等混凝剂用于提高微污染水源水的处理中。

### 参考文献

[1]苏腾,陈中兴,陆柱. 混凝剂的研究应用现状与开发动向(二)[J]. 净水技术. 2000,19(4):8~12.  
 [2]王占生,刘文君. 微污染水源饮用水处理[M]. 北京:中国建筑工业出版社,1999.

[3]李玉江,吴涛,徐桂英. 含铁聚硅酸混凝剂的研制及性能研究. 山东工业大学学报. 2001,31(6):569~573.  
 [4]杨海燕,陈忠林,李圭白等. 聚硅酸金属盐混凝剂的混凝效果研究. 中国给水排水. 2003,19(13):74~76.  
 [5]胡翔,周定. 聚硅酸系列混凝剂的发展与展望. 化工进展. 1998(6):20~22.  
 [6]康思琦,马晓鸥等. 新型混凝剂含硼聚硅酸硫酸铁的结构分析. 精细化工. 2000,17(8):459~462.  
 [7]马晓鸥,康思琦等. 含硼聚硅酸硫酸铁混凝剂的制备及性能研究. 现代化工. 2000,20(11):42~44.  
 [8]刘小军,田宜灵等. 新型混凝剂含硼聚硅硫酸铁的性能研究. 化学工业与工程. 2002,19(1):12~15.  
 [9]刘和清,汪凤珍等. 聚硅酸锌絮凝剂的电镜特征和絮凝效果. 环境化学. 2001,20(2):179~184.

(上接第25页)  
 0%,所以渗滤液产生量(图7)总体呈现出逐渐减少的趋势,加之在密闭的反应器内进行,不受大气降水和垃圾体表面蒸腾作用的影响,两柱反应初始均加入了5.0 L渗滤液,在实验进行过程中,渗滤液主要是垃圾本身含水和垃圾有机质分解产生的水,所以实验初期渗滤液产生量均有增大,随着实验的进行,渗滤液有一定量的损失,产生量逐渐下降。两柱填埋前80 d产生量变化差异较大,A柱明显较B柱多,说明垃圾降解速率较快,80 d后两柱渗滤液产生量趋于一致。

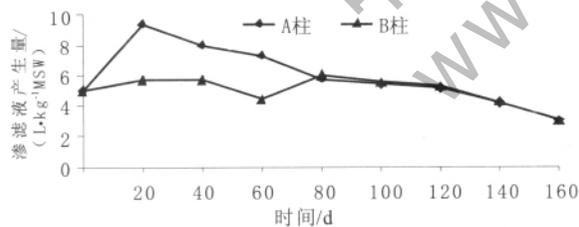


图7 渗滤液产生量变化过程

### 3 结论

(1)间歇式生物反应器填埋方式可调控填埋体系水分,并且可以有效抑制pH的快速下降,促进了产甲烷菌适宜的生物地球化学环境的快速形成。

(2)渗滤液不采取全量回灌可有效控制NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N的积累,提高产甲烷菌的代谢能力。

(3)间歇式生物反应器对渗滤液的水质改善能力强,降低了渗滤液的处理难度,减少了有机污染物的环境排放量,回灌量70%较50%效果更好。

### 参考文献

[1]何若,沈东升,方程冉.生物反应器填埋场系统的特性研究[J].环境科学学报,2001,21(6):763~767.  
 [2]李秀金.生物反应器型垃圾填埋场技术特点和应用前景[J].农业工程学报,2002,18(1):111~114.  
 [3]何若,沈东升,朱荫滢.生物反应器填埋场处理生活垃圾的研究进展[J].浙江大学学报(农业与生命科学版),2004,30(3):252~258.  
 [4]周效志.垃圾填埋场流体产生与地球化学迁移转化过程模拟研究[D].中国矿业大学,2009.  
 [5]周效志,桑树勋,曹丽文,等.垃圾渗滤液氨态氮与挥发性脂肪酸镉出规律研究[J].环境监测管理与技术,2008,20(6):59~61.  
 [6]陈家军,王浩,张娜,等.厨余垃圾填埋产气过程实验模拟研究[J].中国沼气,2008,26(3):22~25.  
 [7]Reinhart D, Al-Yousfi A B. The impact of leachate recirculation on municipal solid waste landfill operating characteristics [J]. Waste Manage Res, 1996, 14(3):37~46.