

# 聚硅酸氯化铝铁絮凝剂的合成及其特性

高秀美<sup>1</sup>, 衣守志<sup>1</sup>, 王青臣<sup>2</sup>

(1. 天津科技大学天津市制浆造纸重点实验室, 天津 300222; 2. 山东省利津县陈庄镇政府, 山东 东营 257447)

**摘要** 利用天津某钢厂的工业废料——盐酸酸洗废液、铁屑和含铝矿等为原料, 合成了具有不同摩尔比的无机高分子絮凝剂聚硅酸氯化铝铁(简称 PAFSC), 采用 Zeta 电位测定法分析了产品在其水解溶液中的带电情况, 并通过絮凝实验对絮凝剂的絮凝机理作了初步分析。通过处理模拟水样, 与传统絮凝剂聚合氯化铝(PAC)作了对比实验, 结果表明, 在投加量相同的情况下, PAFSC 具有较高的除浊能力, 对开发研制高效、稳定、价廉的无机高分子絮凝剂提供依据。

**关键词** 絮凝剂; 酸洗废液; 含铝矿; 模拟水样; 电泳特性; 除浊效果

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 1004-693X(2007)03-0077-03

## Preparation & characteristics of poly-aluminum-ferric-silicate-chloride (PAFSC) flocculant

GAO Xiu-mei<sup>1</sup>, YI Shou-zhi<sup>1</sup>, WANG Qing-chen<sup>2</sup>

(1. Tianjing Key Laboratory of Pulp and Paper, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, China; 2. The Government of Chenzhuang Town, Lijin County of Shandong Province, Dongying 257447, China)

**Abstract** Using pickling liquid wastewater of hydrochloric acid, iron scurf and aluminiferous mine as raw materials, a series of poly-aluminum-ferric-silicate-chloride (PAFSC) which has different molar ratio of Si:Al:Fe was prepared. The electrical characteristic of PAFSC was studied by Zeta potential mensuration, and the flocculation mechanisms were also studied by flocculation experiments. Results show that, compared with PAC, the simulating water treatment with PAFSC has the advantage of higher turbidity removal efficiency with the same dose. The research will be useful for the development of an effective, stable and cheap polymeric flocculant.

**Key words**: flocculant (PAFSC); pickling liquid wastewater; aluminiferous mine; simulating water; electrophoretic character; removal efficiency of turbidity

在钢铁制品的制备加工过程中,经常要用到盐酸或硫酸对其表面进行酸洗除锈处理,因此产生大量的酸洗废液,其中含有大量的亚铁离子。利用硫酸酸洗废液生产聚合硫酸铁的技术已比较成熟,并有大量文献和专利发表<sup>[1-2]</sup>,而盐酸酸洗废液至今仍未得到很好的综合利用。本文利用天津市某钢厂的工业废料——盐酸酸洗废液和氧化铁皮(或铁屑)以及一种含铝矿等为原料,制备无机高分子絮凝剂聚硅酸氯化铝铁,并对其电泳特性和絮凝效果进行了研究,结果表明,PAFSC 具有良好的除浊效果。

### 1 实验部分

#### 1.1 原料及成分分析

含铝矿成分分析见表 1。酸洗废液取自天津某钢厂,其成分分析见表 2。工业盐酸质量分数为 31%,硅酸钠、氯酸钾为分析纯。

表 1 含铝矿成分分析

成分	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	NaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
质量分数/%	50.1	22.1	0.25	1.15	1.56	3.12

表 2 酸洗废液成分

成分	浓度/ (mol·L <sup>-1</sup> )	质量 分数/%	成分	质量浓度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	质量 分数/%
HCl	—	1~5	Pb	0.970	0.00970
Fe <sup>2+</sup>	1.920	8.94	Hg	0.006	0.00006
Fe <sup>3+</sup>	0.071	0.33	As	0.070	0.00070

## 1.2 PAFSC 的制备

以工业盐酸溶解含铝矿,利用酸洗废液中的铁,与自制硅酸聚合制备聚硅酸氯化铝铁絮凝剂(简称 PAFSC),具体方法如下:

首先在烧杯中加入 16 mL (1+1) HCl,高速搅拌下加入 2.5% 硅酸钠溶液,用稀 HCl 或 NaOH 溶液调节 pH 值至弱酸性,搅拌使溶液呈淡蓝色,活化后得活化硅酸。然后按不同摩尔比 Si:(Al+Fe) 加入自制的 AlCl<sub>3</sub> 和 FeCl<sub>3</sub>,最后用碱液调节体系的 pH 值,恒温搅拌 1 h 熟化,即得 PAFSC,其性能指标如表 3 所示。

表 3 絮凝剂 PAFSC 的性能指标

颜色	外观状态	密度 ρ/ (g·mL <sup>-1</sup> )	pH 值	有效使用浓度/ (mol·L <sup>-1</sup> )	稳定性
棕红色	黏稠状液体	1.08~1.12	1.4~1.8	0.6~0.8	120 多天

## 1.3 Zeta 电位及浊度的测定

应用 JS94G+ 型微电泳仪进行测定,采用 0.5 cm 厚的玻璃样品池,由于制备的絮凝剂 PAFSC 中含有较多 Cl<sup>-</sup>,故采用银电极,样品每次用量 0.5 mL,正负换相时间为 500~1200 ms,电极电压采用 10 mV,温度探头可自动连续地对环境温度进行采样,并返回计算机,自动调节计算 Zeta 电位。采用计算机多媒体技术,在给定环境参数下,自动对经放大 1200 倍的超细颗粒连续“拍照”,提供双向共 4 幅灰度图像进行分析计算。浊度采用 LP2000-11 型浊度仪测定。

## 1.4 模拟水样的配制及絮凝实验

采用 105℃ 干燥 1 h 的硅藻土配制成 1 g/L 的模拟水样,其浊度为 119 NTU,pH 值为 7.2,Zeta 电位 -2.096 mV。取 150 mL 废水于烧杯中,加入一定量自制絮凝剂,室温下在 JJ-4A 六联电动搅拌器上进行水处理絮凝实验,先快速搅拌 2 min,再慢速搅拌 8 min,反应完全后,静置 20 min,取其上清液测定浊度。

# 2 结果与讨论

## 2.1 PAFSC 的电泳特性

由图 1 可见,PAC 的 Zeta 电位~pH 值曲线始终在 PAFSC 的上方。这是因为,对于 PAFSC 来说,由于带负电的聚硅酸的加入,降低了其本身的正电性,因此表现为比 PAC 带有较低的正电荷;而且,随着摩尔比 Si:(Al+Fe) 的减小,Zeta 电位升高,这与文献 [3] 研究的结果一致。另外,由图 1 还可以看出,在 pH 值 < 5 范围内,随着 pH 值的升高,PAC 水解产

物表面的 Zeta 电位不断升高,而 PAFSC 水解产物表面的 Zeta 电位却不断下降,这是因为铝离子和铁离子水解的 pH 值范围不同所致;在 pH 值 > 5 范围内,随着 pH 值的升高,PAC 和 PAFSC 的 Zeta 电位均降低,其原因是随着 pH 值的升高,絮凝剂分子水解形态逐渐向生成缩聚产物如 [Al(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>、[Fe<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>]<sup>+</sup> 的方向转化,Al、Fe 的水解缩聚产物逐渐占优势,导致絮凝剂的 Zeta 电位逐渐降低。

—■— Si:Al:Fe=1:0.5:0.5    —▲— Si:Al:Fe=1:1:3  
—●— Si:Al:Fe=1:1:1        —◆— PAC  
—▲— Si:Al:Fe=1:1:2

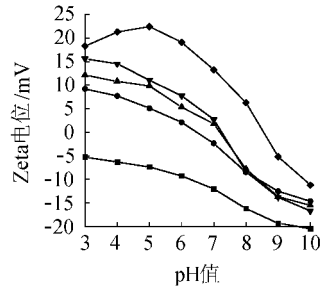


图 1 PAFSC 与 PAC 的 Zeta 电位 ~ pH 值关系曲线

## 2.2 PAFSC 的絮凝效果

用自制絮凝剂 PAFSC 处理 1.4 节配制的模拟水样,并与市售絮凝剂 PAC 的絮凝效果进行了对比,结果如图 2 所示。从图 2 可以看出,PAFSC 除浊效果较好,尤其在弱酸性范围内。这说明硅的加入虽然降低了 PAFSC 的正电性,但由于 Si 与 Al 和 Fe 之间存在一定的配合作用,增加了絮凝剂的吸附架桥能力<sup>[4,6]</sup>,从而提高了絮凝剂的絮凝效果。从图 2 中还可以看出,无论是对于 PAFSC 还是 PAC,当 pH 值在 5.0~7.0 之间时,浊度去除效果好,且受 pH 值影响不大;当 pH 值 > 7.5 时,浊度去除效果明显下降。这是因为 pH 值直接影响废水悬浮颗粒的 Zeta 电位以及絮凝剂的絮凝作用(如水解速度等),当 pH 值 < 4.0 和 pH 值 > 7.0 时,胶体的存在状态发生了改变,絮凝作用过程变差,故使浊度去除效果明显降低。

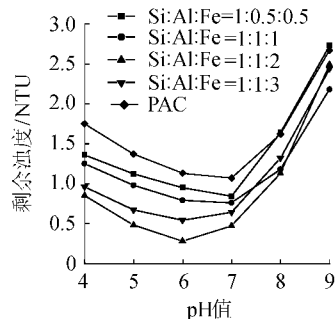


图 2 pH 值对 PAFSC 与 PAC 絮凝效果的影响

# 3 结论

a. 聚硅酸与铝、铁离子及其水解产物间有一定

的配合作用,这种配合作用影响到铝、铁离子的水解过程,从而使PAFSC有较好的稳定性。

b. PAFSC水解产物的电泳特性与pH值密切相关。与PAC相比,聚硅酸与铁的加入,影响了铝离子水解产物的Zeta电位值,尤其是聚硅酸的作用,使铝离子水解产物的Zeta达到零电位状态时的pH值降低。

c. 聚硅酸与铝、铁离子及其水解产物间发生了配合作用,提高了其吸附架桥作用,对模拟废水的除浊效果明显提高。

#### 参考文献:

[1] 黄华林. 利用钛白副产品硫酸亚铁和废酸研制氯化聚合

(上接第62页)

#### 参考文献:

[1] 张宏仁. 中国的淡水资源问题[J]. 资源·产业, 2001, 3(4):5-11.

[2] VIRJEE K, GASKIN S. Fuzzy cost recovery in planning for sustainable water supply systems in developing countries[J]. Energy, 2005, 30(8):1329-1341.

[3] FEDLER C B. Recycling water saves future drinking supplies[J]. BioCycle, 2005, 46(2):50-55.

[4] KIRSHEN P, MCCLUSKEY M, VOGEL R, et al. Global analysis of changes in water supply yields and costs under climate change: a case study in China[J]. Climatic Change, 2005, 68(3):303-330.

[5] 解利昕. 海水淡化技术现状及各种淡化方法评述[J]. 化工进展, 2003, 22(10):1081-1084.

[6] BAR E. Extraction of water from air-an alternative solution for water supply[J]. Desalination, 2004, 165(suppl):335.

[7] JANNOT Y. Production deau par condensation de I humidite atomosph erique[J]. Revre Generale de Thermique Decembre, 1993, 6:705-709.

[8] 叶继涛, 谢安国, 陈儿同. 太阳能半导体制冷结露法空气取水器的研究[J]. 鞍山科技大学学报, 2004, 27(4):282-285.

[9] 缙乔力. 太阳能吸附式空气取水器的技术方案及其理论和实验研究[J]. 太阳能学报, 1994, 15(4):335-340.

[10] ARISTOV Y I, TOKAREV M M, GORDEEVA L G, et al. New composite sorbents for solar-diventchnology of fresh water production from the atmosphere[J]. Solar Energy, 1999, 66:165-168.

[11] FASTYN P, KORNACKI W, GIERCZAK T, et al. Adsorption of water vapour from humid air by selected carbon adsorbents[J]. Journal of Chromatography, 2005, 1078:7-12.

[12] TORIBIO F, BELLAT J P, NGUYEN P H. Adsorption of water vapor by poly(styrene) sulfonic acid sodium salt-Isothermal and isobaric adsorption equilibria[J]. HVAC and R Research, 2005, 11(2):305-317.

[13] AHMED S. Absorption/regeneration non-conventional system for water extraction from atmospheric air[J]. Renewable

硫酸铈[J]. 广东化工, 1998(4):41-42.

[2] 刘长春, 余钱伟, 刘萍, 等. 硫酸法钛白粉副产品废酸的综合利用[J]. 焦作大学学报, 2002(2):12-15.

[3] 岳钦燕, 刘玉真, 高宝玉, 等. 聚合硅酸氯化铝铁混凝剂的制备及其特性[J]. 山东大学学报, 2001, 36(4):425-428.

[4] 高宝玉, 李翠平. 铝离子与聚硅酸的相互作用[J]. 环境化学, 1993, 14(4):270-272.

[5] KERVEN G I. Derimental effects of sulfate on the formation of Al<sub>13</sub> tridecameric polycation in synthetic soil solutions[J]. Soil Sci Soc Am J, 1995, 59(16):7.

[6] 朱开金. 聚硅酸铝铁与聚硅酸铝对废水混凝效果的比较[J]. 工业水处理, 2003, 23(6):26-27.

(收稿日期:2005-10-22 编辑:舒建)

Energy, 2004, 29(9):1515-1535.

[14] 刘业凤, 范宏武, 王如竹. 新型复合吸附剂 SiO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O·yCaCl<sub>2</sub> 与常用吸附剂空气取水性能的对比实验研究[J]. 太阳能学报, 2003, 24(2):141-144.

[15] 季建刚, 黎立新, 蒋维钢. 高效太阳能吸附式空气取水器吸附剂[J]. 化学工程, 2004, 32(3):6-8.

[16] MARIA V, MARZOL J. Fog water collection in a rural park in the Canary Islands( Spain ) [ J ]. Atmospheric Research, 2002, 64:239-250.

[17] MA C J, KASAHARA M, TOHNO S, et al. A replication technique for the collection of individual fog droplets and their chemical analysis using micro-PIXE [ J ]. Atmospheric Environment, 2003, 37(33):4679-4686.

[18] SHANVENGANA E S, SANDERSON R D, SEELY M K, et al. Testing greenhouse shade nets in collection of fog for water supply [ J ]. Journal of Water Supply Research and Technology, 2003, 52(3):237-241.

[19] AL-JAYYOUSI O R, MOHSEN M S. Evaluation of fog collection in Jordan [ J ]. Journal of the Chartered Institution of Water and Environment Management, 1999, 13(3):195-199.

[20] LOUW C, VAN HEERDEN J, OLIVIER J. South African fog-water collection experiment meteorological features associated with water collection along the eastern escarpment of South Africa [ J ]. Water South Africa, 1998, 24(4):269-280.

[21] SCHEMENAUER R S, CERECEDA P. The quality of fog water collected for domestic and agricultural use in Chile [ J ]. Journal of Applied Meteorology, 1992, 31(3):275-290.

[22] ANDREW R P, CHRIS R L. Water capture by a desert beetle [ J ]. Nature, 2001, 414:33-34.

[23] ADAM S. Like water off a beetle's back [ J ]. Natural History, 2004(2):26-27.

[24] ANDREW R P, GEORGINA H. Water-harvesting beetle [ J ]. Nature Australia, 2002, 27:10.

[25] HAMILTON II W J, HENSCHER J R, SEELY M K. Fog collection by Namib Desert beetles [ J ]. South African Journal of Science, 2003(4):181-182.

[26] NAIDU S G. Water balance and osmoregulation in Stenocara gracilipes, a wax blooming tenebrionid beetle from the Namib Desert [ J ]. Journal of Insect Physiology, 2001, 47:1429-1440.

(收稿日期:2005-09-30 编辑:舒建)