

基于小角度激光光散射的聚硅酸铁絮体特性研究

李志丽^{1,2}, 张潇逸^{1,2}, 杨萍^{1,3}, 蒋进元^{1,4}, 周岳溪^{1,4}, 许吉现²,
何连生^{1,4}

(1. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 2. 河北工程大学 能源与环境工程学院, 河北邯郸 056038; 3. 北京石油化工学院 化学工程学院, 北京 100012; 4. 中国环境科学研究院 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012)

摘要: 以腈纶废水生化出水为原水, 采用小角度激光散射技术分析聚硅酸铁(PSF)的絮凝特性, 并考察了PSF投加量、pH值对絮体的生长、破碎与再凝聚过程中絮体平均粒径的影响。结果表明, 在絮体生长过程中, 絮体粒径随着PSF投加量的增加先增大后减小; 反应体系pH值接近中性时, 粒径最大。当PSF投加量为1.5 g/L、反应体系pH值为7.6时, 平均粒径最大(890 μm)。在破碎和再凝聚过程中, 当反应体系pH值为7.6时, 絮体强度随着PSF投加量的增加而增大, 随着剪切强度的增大而减小。当PSF投加量为2.0 g/L、转速为75 r/min时, 絮体破碎因子为2.78%。当PSF投加量为1.5 g/L时, 反应体系pH值越低, 絮体强度越大, 在pH值为4.5时, 絮体破碎因子为55.43%。在PSF投加量为1.5 g/L、pH值为7.6条件下, 破碎时间越短, 絮体恢复能力越强, 以200 r/min转速对其进行1 min的破碎试验, 絮体恢复因子为26.06%。

关键词: 聚硅酸铁; 絮体特性; 混凝机理; 小角度激光散射

中图分类号: X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)11-0091-06

Flocs Characteristics of Poly-silicic-ferric Coagulant Based on Small-angle Laser Light Scattering

LI Zhi-li^{1,2}, ZHANG Xiao-yi^{1,2}, YANG Ping^{1,3}, JIANG Jin-yuan^{1,4}, ZHOU Yue-xi^{1,4},
XU Ji-xian², HE Lian-sheng^{1,4}

(1. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. College of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China; 3. School of Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 100012, China; 4. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing 100012, China)

Abstract: The biochemical treatment effluent of acrylic wastewater was targeted, and the flocs characteristics of poly-silicic-ferric (PSF) coagulant were studied using the small-angle laser light scattering (SALLS) technique. The impacts of PSF dosages and pH values on the variation of $d_{0.5}$ of the flocs during the formation, breakup and regrowth processes were investigated. The results indicated that the size of flocs expanded and then shrunk with the increase of the PSF dosage. The flocs were largest when

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07201-005, 2014ZX07504003-004)

通信作者: 蒋进元 E-mail: Jiangjy@craes.org.cn

the pH value was close to 7. Under 1.5 g/L of PSF and 7.6 of pH value, the maximum $d_{0.5}$ of the flocs was 890 μm . In addition, during the process of breakup and regrowth with a pH value of 7.6, the flocs was strengthened as the PSF dosage increased, but weakened with the increasing of shearing strength. When the dosage of PSF was at 2.0 g/L and the stirring speed was 75 r/min, the breakage factor (Bf) was 2.78%. When the dosage of PSF was 1.5 g/L, the Bf of the flocs increased when the shearing strength was enhanced. The Bf increased as the pH in raw water decreased. The Bf was 55.43% when the pH value was 4.5. When the dosage of PSF was 1.5 g/L and the pH was 7.6, the recovery factor (Rf) of the flocs rose when the shearing time was shortened. When a crushing test was conducted at the stirring speed of 200 r/min for one minute, the Rf was 26.06%.

Key words: poly-silicic-ferric coagulant (PSF); flocs characteristics; coagulation mechanism; small-angle laser light scattering

絮体的特性包括表观形态、分形结构、密度、强度和表面特性等^[1]。目前,对絮体特性的研究主要集中在絮体形成过程中的影响因素、絮凝条件的优化等方面^[2],而对其生长、破碎和再凝聚过程中粒径的动态变化研究较少,且对动态变化的研究多采用显微摄像辅以图像分析软件方法,该方法中摄像机的曝光时间、光源强度等都会对絮体的图像质量产生较大影响,同时静态影像在取样过程中易造成絮体破碎。近年来,小角度激光散射技术(SALLS)的发展和已应用于絮体特性研究的一项新方法。该项技术适用于研究絮体的粒径生长和分形维数的变化^[3]、活性污泥 TB-EPS 的絮凝特性^[4]等方面。传统铁盐絮凝剂主要凝聚形态是自发水解的产物,且水解产物具有良好的沉淀性能。活化硅酸具有良好的吸附和助凝特性,而聚硅酸铁絮凝剂兼具了 Fe^{3+} 盐和活化硅酸二者的优势,所以聚硅酸盐类絮凝剂已成为研究的热点。

因此,笔者运用 SALLS 在线监测技术,分析了高分子絮凝剂聚硅酸铁深度处理腈纶废水的混凝行为。首先,通过 COD 去除率和 Zeta 电位确定 PSF 的最佳投加量;然后,在线监测不同 PSF 投加量、不同 pH 值下絮体生长过程的粒径变化,并对絮体进行破碎,探讨不同 PSF 投加量、不同剪切力及反应体系不同 pH 值下的絮体强度;最后,对絮体进行破碎再凝聚,探讨絮体的再生能力,旨在为深入研究聚硅酸铁的絮凝机理提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验用水为吉林某化纤厂腈纶废水接触氧化池出水,其水质指标如下:COD、氨氮、TOC 分别为 270

~330、65~75、78~120 mg/L,浊度为 8.67~41.20 NTU, pH 值为 6.5~7.5。

PSF 絮凝剂的制备:将一定浓度的硅酸钠溶液缓慢加入到 20% 的硫酸溶液中,边加边搅拌以防止凝胶。再加入 4% 的 NaOH 溶液调节 pH 值至 3,放在室温下活化 1 h 以形成聚硅酸溶液。配制一定浓度的硫酸亚铁溶液,将聚硅酸溶液加入到硫酸亚铁溶液中,同时加入一定量的氯酸钠固体,搅拌(200 r/min)10 min,得到聚硅酸铁液体。将制备好的聚硅酸铁液体放至 100 °C 烘箱中,烘干后得到聚硅酸铁固体^[5]。

1.2 试验方法

试验装置如图 1 所示。

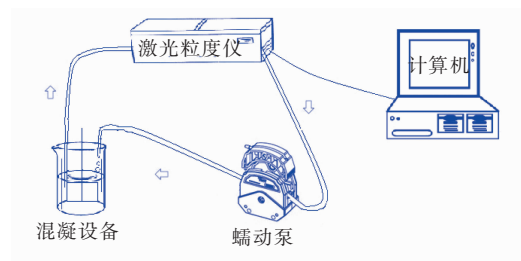


图 1 SALLS 试验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of SALLS experiment

试验装置由混凝设备、在线激光粒度仪和蠕动泵构成。蠕动泵管内径为 5 mm,泵速为 1.5 L/h。搅拌桨的桨叶长、宽、厚分别为 5、4、0.25 cm。蠕动泵位于激光粒度仪的出口处,以防止絮体被破坏。背景测量结束后,加入 PSF 絮凝剂并同时开启混凝程序:200 r/min 搅拌 1 min;80 r/min 搅拌 5 min;50 r/min 搅拌 6 min;30 r/min 搅拌 7 min。联机测定混凝过程中絮体粒径的变化情况。采样时间为 30 s/

次,自动记录测定结果。每组试验平行进行3次,取平均值,然后对絮体平均粒径进行数据处理。

1.2.1 絮体生长

在混凝剂投加量分别为0.5、1.0、1.5、2.0 g/L条件下进行混凝试验,在线监测絮体粒径变化。快速搅拌结束后,取水样测定Zeta电位,沉降20 min后,取上清液进行水质分析。

在混凝剂最佳投加量下,利用0.1 mol/L的NaOH或H₂SO₄调节反应体系的pH值后,进行混凝试验,在线监测絮体粒径的变化。

1.2.2 絮体破碎

在反应体系pH值为7.6、不同混凝剂投加量条件下进行试验,慢搅结束后,以75、100、150、200 r/min的转速对絮体进行剪切,破碎时间为10 min,在线监测絮体粒径的变化。

混凝剂投加量为1.5 g/L,在不同pH值条件下进行混凝试验,慢速搅拌结束后,以200 r/min的转速对絮体进行剪切,破碎时间为10 min,在线监测絮体粒径的变化。

1.2.3 絮体再凝聚

在优选参数下进行混凝试验,慢速搅拌结束后,以200 r/min的转速对絮体进行剪切,破碎时间分别为1、5、10 min。再以40 r/min慢速搅拌10 min,絮体发生再凝聚,在线监测絮体粒径的变化。

1.3 分析方法

COD采用COD速测仪测定,pH值采用pH计测定,Zeta电位采用Mslvern Zeta电位仪测定,破碎因子(Bf)和恢复因子(Rf)的计算分别见式(1)、(2)。

$$Bf = \frac{d_1 - d_2}{d_1} \times 100\% \quad (1)$$

$$Rf = \frac{d_3 - d_2}{d_1 - d_2} \times 100\% \quad (2)$$

式中, d_1 为絮体初始粒径, μm ; d_2 为絮体破碎后达到稳定时的粒径, μm ; d_3 为絮体破碎再生后的平衡粒径, μm 。破碎因子越大,表明絮体的强度越低,絮体越易破碎;恢复因子越大,表明絮体的再生能力越强。

分形维数的计算^[6]:使用小角度激光散射法测定絮体的分形维数。散射光强度 I 、散射矢量 Q 以及絮体的分形维数 D_f 之间的关系见公式(3)。

$$I \propto Q^{-D_f} \quad (3)$$

散射矢量 Q 是入射光在介质中发生散射时入射矢量和散射矢量的差异,其计算见式(4)。

$$Q = \frac{4\pi n \sin(\theta/2)}{\lambda} \quad (4)$$

式中, n 、 λ 和 θ 分别是介质的折射率、真空中的激光波长以及散射角。

分形维数可通过散射强度与散射矢量对数间的直线关系计算得到。

2 结果与讨论

2.1 PSF最佳投加量的确定

铁盐混凝剂与天然有机物的配比、 ζ 电位均会影响絮体的结构特性。改变絮凝剂投加量也会造成 ζ 电位的变化^[7]。为获得性能良好的絮体,以Zeta电位和COD去除率确定PSF的最佳投加量,结果如图2所示。

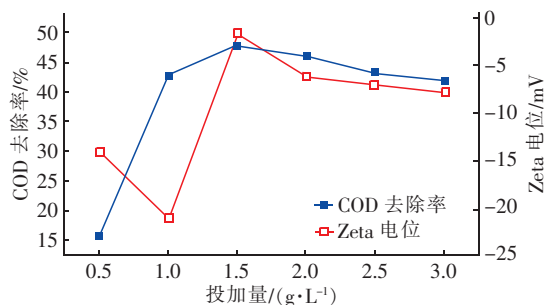


图2 不同聚硅酸铁投加量下Zeta电位和COD去除率的变化

Fig. 2 Change of COD removal rate and Zeta potential under different PSF dosages

由图2可知,当PSF投加量<1.0 g/L时,Zeta电位绝对值随着投加量的增加而急剧升高,且COD去除率逐渐增大。当PSF投加量在1.0~1.5 g/L时,随着PSF投加量的增加,Zeta电位绝对值降低,但COD去除率仍持续增大。当PSF投加量为1.5 g/L时,Zeta电位为-1 mV,接近于零,此时电中和作用最强,COD去除率也最高(48.04%)。PSF投加量继续增大时,Zeta电位绝对值逐渐增大,且COD去除率逐渐降低,反应体系重新稳定。因此,在本试验条件下,PSF最佳投加量为1.5 g/L。

2.2 絮体生长特性

2.2.1 PSF不同投加量下絮体的生长特性

絮凝剂投加量分别为0.5、1.0、1.5、2.0 g/L时,絮体的中位粒径变化表明,随着PSF投加量的增加,絮体的中位粒径达到稳定值所需要的时间越来越短,由最初投加量为0.5 g/L时的10 min下降

到投加量为 1.5 g/L 时的 6 min。中位粒径也随着 PSF 投加量的增加而逐渐增大,由 0.5 g/L 时的最大平均粒径为 400 μm 增大到 1.5 g/L 时的最大平均粒径为 890 μm ,到 2.0 g/L 时平均粒径有所降低,为 750 μm 。

分析原因,当 PSF 投加量为 0.5 g/L 时,由于投加量较小,PSF 水解有效成分较少,与水中胶体颗粒较难发生剧烈碰撞,絮体形成缓慢,且形成的粒径较小。当 PSF 投加量 > 0.5 g/L 后,脱稳的粒子相互碰撞聚集,水解产物与胶体颗粒迅速结合,快速进入絮凝阶段。并且 PSF 中含有高分子长链结构(聚硅酸),在高浓度下,该长链结构之间也会产生缠连作用,使结合形成的长链乃至网状结构回转半径增加,导致在相同搅拌条件下,PSF 与颗粒以更快的速度吸附在一起,颗粒逐渐增大,达到稳定值所需的时间也变短,COD 去除率增加。聚硅酸是阴离子型聚合物,当 PSF 投加量小时,它对水中负电胶体起到架桥作用。当 PSF 投加量达到 2.0 g/L 时,聚硅酸高分子物质包裹在胶体粒子表面,当胶粒相互接近时,由于“胶粒-胶粒”间吸附的高分子物质而产生相互排斥,产生“胶体保护”,反应体系重新达到稳定,此时形成的“胶粒-高分子-胶粒”的架桥结构减少,造成絮体粒径降低、Zeta 电位升高、COD 去除率反而下降。PSF 投加量为 1.5 g/L 时,絮体平均粒径最大,能够吸附、络合更多的污染物,因此以 COD 为去除目标时,沉后水中 COD 最低。

2.2.2 不同 pH 值下絮体的生长特性

反应体系的 pH 值决定了 PSF 中 Fe^{3+} 离子及水解物质的形态和含量,可影响絮体的结构^[8]。当 PSF 的最佳投加量为 1.5 g/L 时,通过改变反应体系的 pH 值,在线监测絮体粒径的变化,结果如图 3 所示。

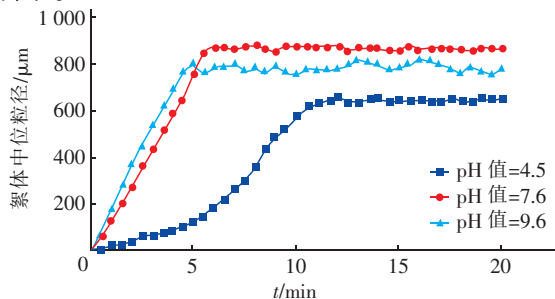


图3 不同 pH 值下絮体中位粒径的变化

Fig. 3 Change of $d_{0.5}$ under different pH values

由图 3 可知,当反应体系 pH 值由 4.5 增加到 9.6 时,絮体达到稳定状态所需时间明显缩短,由 12 min 降至 4 min,絮体生长速率增大。而絮体的最大平均粒径先增大后减小,在 pH 值为 7.6 时达到最大值(890 μm)。

分析原因,反应体系 pH 值升高会造成 PSF 中水合铁(Ⅲ)离子发生配位离解,进而影响其浓度变化。当 pH 值 < 5 时,PSF 水解产物的主要形态为分子质量相对较小但电荷量较高的 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 和 Fe^{3+} ,使得原水中负电性胶粒和悬浮物易被吸入紧密层,起到压缩双电层、降低 Zeta 电位的作用,因此,混凝机理以电性中和为主,不存在 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的架桥功能。反应体系 pH 值 = 4.5 时,在混凝反应过程的前 6 min,由于混凝剂水解缓慢,水中胶体粒子主要与带正电的 Fe^{3+} 电性中和形成微絮体,而且随着反应时间的增加,PSF 水解程度加剧,水解产物主要发挥桥联作用使得絮体迅速生长。当反应体系 pH 值在 5 ~ 9 之间时,水解产物主要为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 和 Fe^{3+} ,由电性中和与架桥共同作用形成,而该条件下混凝剂水解产物较多,因此吸附架桥作用占主导,水中带负电的胶体粒子多被吸附架桥形成絮体,絮体增长较快。反应体系 pH 值 > 9 时,部分 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 会重新溶解为带负电荷的配合阴离子 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$,使得絮体的破碎增强,而当絮体生长与破碎达到平衡状态时,絮体即停止生长,保持稳定状态。因此,当反应体系 pH 值为 9.6 时,PSF 性能明显下降,粒径较反应体系 pH 值为 7.6 时变小。由此可见,反应体系最佳 pH 值约为 7.6。

2.3 絮体破碎特性

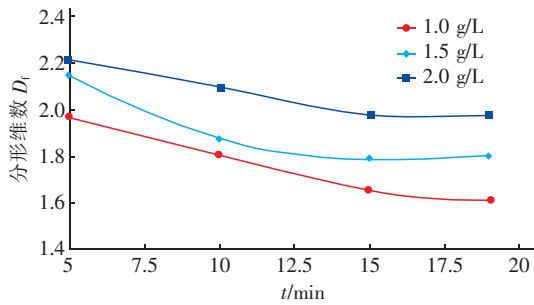
2.3.1 PSF 不同投加量下絮体的破碎特性

在反应体系 pH 值为 7.6 条件下,改变 PSF 投加量进行混凝试验,根据公式(1)计算絮体的破碎因子,结果见表 1,平均分形维数 D_f 的变化如图 4 所示。

表1 不同 PSF 投加量下生成的絮体在不同剪切力下的破碎因子

Tab. 1 Breaking factor of flocs under different PSF dosages and shear force %

项 目	75 r/min	100 r/min	150 r/min	200 r/min
投加量/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)				
1.0	21.82	45.45	65.45	79.09
1.5	15.85	32.93	51.22	64.63
2.0	2.78	19.44	41.67	58.33

图 4 不同 PSF 投加量下生成絮体的分形维数 D_f 变化Fig. 4 Change of D_f under different PSF dosages

从表 1 可以看出,在同一剪切强度、不同 PSF 投加量下,絮体破碎程度不一。结合图 4 可知,在较高投加量下,絮体的分形维数较大,形成的絮体相对大而密实,破碎因子较小,水中胶体粒子与高分子物质碰撞机会增加,絮体碰撞剧烈,抵抗外界剪切力破碎的能力较强。

对不同剪切转速和破碎后的絮体粒径作双对数曲线,拟合曲线的截距表示絮体的强度系数(C),斜率表示絮体的絮凝指数(γ),则不同 PSF 投加量下生成絮体的 $\lg C$ 值和 γ 值见表 2。

表 2 不同 PSF 投加量下絮体的 $\lg C$ 值和 γ 值Tab. 2 $\lg C$ value and γ value of flocs under different PSF dosages

投加量/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\lg C$	γ	R^2
1.0	573.31	2.397	0.939
1.5	889.15	3.098	0.967
2.0	912.88	3.146	0.983

由表 2 可知,在同一破碎强度下,PSF 投加量越大,絮体强度越强,抵抗破碎能力越大。在同一 PSF 投加量下,剪切力越强,则絮体强度越低。与文献[4]中活性污泥 TB-EPS 的絮凝破碎特性结论一致。

2.3.2 反应体系不同 pH 值下絮体的破碎特性

计算不同 pH 值下絮体的破碎因子,结果表明 pH 值分别为 4.5、7.6、9.6 时,破碎因子分别为 55.43%、66.05%、66.51%。此外,反应体系 pH 值不同,则絮体破碎后粒径也有所不同(见图 5)。pH 值为 4.5 时,絮体平均中位粒径由稳定时的 639.5 μm 降至 285 μm ;pH 值为 7.6 时,絮体平均中位粒径由稳定时的 833.6 μm 降至 283 μm ;pH 值为 9.6 时,絮体平均中位粒径由稳定时的 761.4 μm 降至 255 μm 。

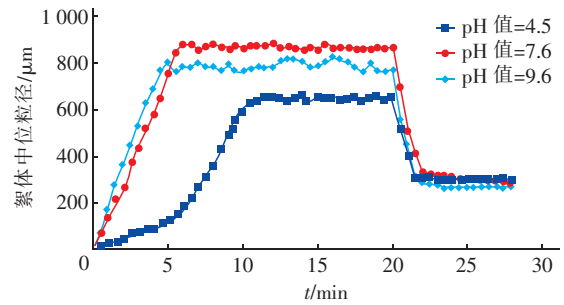


图 5 反应体系 pH 值对絮体中位粒径的影响

Fig. 5 Effect of pH on $d_{0.5}$ of flocs

随着 pH 值的增加, Fe^{3+} 离子及各种水解形态浓度的差别增大,由 Fe^{3+} 逐步向单核羟基配离子、多核羟基配离子过渡。水中胶体粒子与带正电的 Fe^{3+} 在静电力和范德华力的作用下相互接近而发生电性中和, Fe^{3+} 离子的水解产物立即迁移到胶体粒子表面,与胶体粒子发生吸附、络合、沉淀等复杂反应,形成更大的“胶粒-高分子-胶粒”。混凝机理也由电性中和作用向吸附架桥、网捕卷扫作用过渡。在吸附架桥和网捕作用下,由于分子间静电斥力的存在,使得形成的絮体强度相对较低,抵抗外部剪切能力变差,更容易破碎形成较小絮体,且结构松散。在相同 PSF 投加量、破碎强度下,反应体系 pH 值越低,抵抗破碎能力越强。

2.4 絮体再凝聚的特征

本试验只考虑破碎时间对絮体再生能力的影响。在 PSF 投量为 1.5 g/L、反应体系 pH 值为 7.6 条件下进行试验,破碎时间对絮体中位粒径的影响如图 6 所示。计算不同破碎时间下絮体的恢复因子,结果表明当破碎时间分别为 1、5、10 min 时,恢复因子分别为 26.06%、17.07%、16.48%。

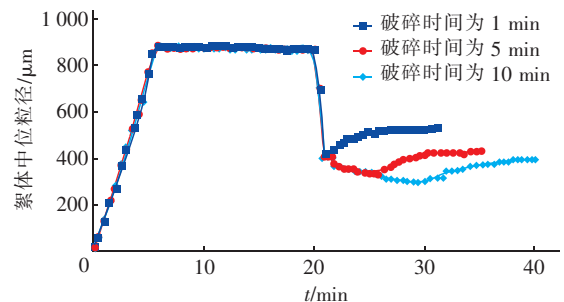


图 6 破碎时间对絮体中位粒径的影响

Fig. 6 Effect of breakage time on $d_{0.5}$ of flocs

由图 6 可知,在不同破碎时间下,絮体均发生破碎再凝聚现象,但絮体原有的氢氧化物沉淀发生断

裂,表面的活性位点重新分布后减少,絮体无法恢复到原来尺寸。破碎时间为1 min时,絮体中位粒径由稳定时的890 μm 降至最小中位粒径为401.2 μm ,剪切结束后恢复至528.6 μm ;破碎时间为5 min时,絮体中位粒径由890 μm 降至最小中位粒径为331.5 μm ,结束后恢复至426.6 μm ;破碎时间为10 min时,絮体中位粒径由890 μm 降至最小中位粒径为289.9 μm ,结束后恢复至388.8 μm 。形成的絮体被施加的剪切力作用后,导致絮体间难以形成稳定结构,絮体原来稳定的结合位点被打破,破碎时间越长,重新凝聚越困难。因此,絮体的恢复因子随着破碎时间的增加而降低。絮体受到剪切力的时间越短,对絮体的破坏程度也越小,絮体抵抗外界的能力受到损失的程度也越小,絮体越容易恢复。

3 结论

① PSF与腈纶废水生化出水混凝过程中,絮体粒径依赖于PSF投量和反应体系的pH值,PSF投量增加,则絮体粒径先增大后减小,COD去除率先增大后减小。当PSF投加量为1.5 g/L、反应体系pH值为7.6时,达到最大平均粒径,为890 μm 。

② PSF形成的絮体主要由电性中和与架桥作用形成。当反应体系pH值为7.6时,PSF投加量越大,剪切强度越小,则絮体强度越大。在PSF投加量为2.0 g/L、以75 r/min转速对絮体破碎10 min条件下,絮体的破碎因子仅为2.78%;在PSF投加量为1.5 g/L时,反应体系pH值越低,絮体强度越大,当反应体系pH值为4.5时,絮体的破碎因子仅为55.43%。

③ 在PSF投加量为1.5 g/L、反应体系pH值为7.6条件下,破碎时间越短,絮体恢复能力越强。以200 r/min转速对其破碎1 min,则恢复因子为26.06%,恢复能力最强。

参考文献:

- [1] 赫俊国,魏希柱,姜涛,等. 基于动力学与分形分析的絮凝控制新指标[J]. 哈尔滨工业大学学报,2010,42(10):1577-1580.
- [2] 武若冰,王东升,李涛. 絮体性能及其工艺调控的研究与进展[J]. 环境科学学报,2008,28(4):593-598.
- [3] Guan J, Waite T D, Amal R. Rapid structure characterization of bacterial aggregates[J]. Environ Sci Technol, 1998,32(23):3735-3742.
- [4] 阮晓东,刘俊新. 活性污泥TB-EPS的絮凝特性研究:絮体的成长、破碎与再凝聚[J]. 环境科学学报,2013,33(3):655-663.
- [5] 高蕊,蒋进元,周岳溪,等. 聚硅酸铁制备优化及深度处理腈纶废水研究[J]. 环境科学与技术,2014,37(3):62-67.
- [6] 余剑锋,王东升,叶长青,等. 利用小角度激光光散射研究阳离子有机高分子絮凝剂的絮体粒径和絮体结构[J]. 环境科学学报,2007,27(5):770-774.
- [7] 梁娟,杨青,丁然,等. 混凝剂投加量对水质及絮体尺寸变化特性的影响[J]. 给水排水,2012,38(增刊):5-9.
- [8] 付英,于水利. 聚硅酸铁水解规律及混凝机理的探讨[J]. 环境科学,2007,28(1):113-119.



作者简介:李志丽(1991-),女,河北唐山人,硕士研究生,主要研究方向为水污染控制技术。

E-mail:291116382@qq.com

收稿日期:2016-12-12