

PTS 的温控优化制备及对低温低浊水的处理效果

于兴海^{1,2}, 王 迅¹, 刘玉灿¹, 李 伟¹, 段晋明¹

(1. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055; 2. 中材建设有限公司, 北京 100176)

摘 要: 为提高低温低浊水的混凝效果, 制备了聚硅酸钛 (PTS) 助凝剂, 并分析了活化温度对其性能的影响。当活化温度由 15 ℃ 增加至 40 ℃ 时, 制备的 PTS 在水中的分散物粒径由 11.09 μm 增大至 13.5 μm, 而 Zeta 电位由 -15 mV 降低至 -17.5 mV。同时, 在较高的活化温度 (40 ℃) 条件下, 研究了金属钛对活化硅酸 (PS) 的影响, 通过对粒径、Zeta 电位以及红外光谱分析可知, 金属钛提高了 PS 的聚合反应速度, 生成 PTS 的聚合度及 Zeta 电位均高于 PS。将制备的 PTS 与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 共同用于处理低温低浊水, 结果表明, 当 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 投加量为 2 mgAl/L 时, 投加 7.5 mg/L 的 PTS 就能使浊度去除率达到 95% 以上, 残留的浊度小于 0.5 NTU。此外, pH 值对 PTS 的助凝效果有明显影响, 当 pH 值为 6、7 和 8 时, PTS 对浊度的去除率分别为 66.7%、91.0%、81.5%, 较使用 PS 分别提升了 3.1%、7.6%、6.6%。因此, PTS 是处理低温低浊水的高效无机高分子助凝剂, 对浊度的去除效果优于 PS。

关键词: 聚硅酸钛; 活化硅酸; 低温低浊水; 活化温度

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)19-0052-05

Effect of Temperature on Preparation of Polysilicate-titanium and Its Application for Treating Low Temperature and Turbidity Water

YU Xing-hai^{1,2}, WANG Xun¹, LIU Yu-can¹, LI Wei¹, DUAN Jin-ming¹

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. CBMI Construction Co. Ltd., Beijing 100176, China)

Abstract: For the poor coagulation effect of low temperature and turbidity water, polysilicate-titanium (PTS) was prepared, and the effect of activation temperature on its property was investigated. The results indicated that the dispersed particle size of PTS in solution increased gradually from 11.09 μm to 13.5 μm with the increase of activation temperature (from 15 ℃ to 40 ℃), but Zeta potential was decreased from -15 mV to -17.5 mV. Meanwhile, the effect of titanium on polymerization of silicate was studied at a higher activation temperature of 40 ℃. According to analysis of the dispersed particle size, Zeta potential and the infrared spectrum, it was found that the addition of titanium promoted polymerization of silicate and the polymerization degree and Zeta potential of PTS were higher than those of polysilicate (PS). The prepared PTS and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ were together used to treat low temperature and turbidity water. The results showed that the removal rate of turbidity was over 95% with residual turbidity less than

0.5 NTU, when dosages of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and PTS were 2 mgAl/L and 7.5 mg/L respectively. It also found that the pH value had a significant effect on coagulation effect of PTS. In the pH range from 6 to 8, the corresponding removal rates of turbidity by PTS were 66.7%, 91.0% and 81.5% respectively, which increased by 3.1%, 7.6% and 6.6% compared with that of PS. Therefore, PTS is a high efficiency inorganic polymer coagulant for treating low temperature and turbidity water, which has better removal effect on turbidity than that of PS.

Key words: polysilicate-titanium; polysilicate; low temperature and turbidity water; activation temperature

我国北方地区水质、水量随季节变化较大,在冬季地表水具有温度低、浊度低、碱度低、粘度大等特点,处理低温低浊水一直是北方水厂面临的一大难题^[1,2]。为提高混凝效果,保证出水水质,在处理过程中需投加高分子助凝剂,通常活化硅酸(PS)作为助凝剂在水处理等领域被广泛应用。但活化硅酸助凝剂在制备过程中较难控制聚合度,从而使聚硅酸易胶凝而失去分散和助凝特性,这在一定程度上限制了其推广应用。目前含金属离子的聚硅酸可以改善活化硅酸的不足,可能成为一种具有较好应用前景的新型无机高分子絮凝剂。在聚硅酸金属盐复合絮凝剂过程中,聚硅酸可增强复合絮凝剂的粘结吸附、架桥作用,其中金属盐对聚硅酸可以起到稳定化作用,延缓和防止其短期胶凝化,同时还能减弱聚硅酸的负电荷强度^[3]。

笔者向活化过程中已酸化的硅酸钠溶液中加入一定量的 TiCl_4 来制备聚硅酸钛(PTS)助凝剂,分析活化温度对 PTS 助凝剂性能的影响及最佳反应条件。在此基础上,对比了助凝剂 PTS 与 PS 处理低温低浊水的助凝效果,旨在为无机助凝剂的推广应用及供水安全提供参考。

1 试验材料与方法

1.1 试验仪器及试剂

仪器:精密电动搅拌器,PHS-3C 型 pH 计,2100Q 型便携式浊度仪,激光粒度分布测定仪,多头磁力加热搅拌器,Nano-Z 型 Zeta 电位分析仪,电热鼓风干燥箱,生化培养箱,傅里叶漫反射红外光谱仪。

试剂:氢氧化钠、盐酸、碳酸氢钠、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠均为优级纯,硫酸铝、硅酸钠均为分析纯,高岭土、四氯化钛均为化学纯。

1.2 聚硅酸钛的制备及结构分析

在 SiO_2 浓度为 1%、最佳活化初始 pH 值为 10、

最佳 Si/Ti 值为 20(物质的量之比)的基础上^[4],活化过程中先快速搅拌 1 h,再慢速搅拌 47 h,通过调整活化温度制备助凝剂 PTS。同时,以不添加 TiCl_4 制备得到的 PS 作为参照。

将制备的 PTS 与 PS 液体样品置于烘箱中,在 55 °C 的温度下烘干,将所得的固体样品研磨成粉末,采用红外光谱进行性能分析。

1.3 混凝试验

低温低浊水样配制:试验采用超纯水或自来水将 6.7 mg 高岭土定容于 1 L 容量瓶中,得到浊度为 (10 ± 0.5) NTU 的高岭土溶液,准确量取 300 mL 高岭土溶液置于烧杯中,然后加入 600 μL 浓度为 0.5 mol/L 的 NaHCO_3 溶液。根据前期研究,加入适量 HCl 或 NaOH,再将溶液置于 10 °C 的恒温箱中,溶液温度降至 10 °C 后加入 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$,同时开启精密电动搅拌器。

混凝条件:在 300 r/min 的转速下快搅 2 min,使混凝剂与颗粒物迅速反应。在 50 r/min 的转速下慢搅 20 min,使絮体成长,最后沉降 30 min。助凝剂在快搅 1 min 时加入,快搅结束后,取烧杯液面下 2 cm 左右处的溶液测定 Zeta 电位。静置沉降 30 min 后,取液面下 2 cm 左右处的溶液测定剩余浊度。

2 结果与讨论

2.1 活化温度对助凝剂性能的影响

当 pH 值为 6 时,不同活化温度下 PTS 与 PS 在水中形成的分散物粒径如图 1 所示。由图 1 可知,活化温度对 PTS 在水中形成的分散物粒径具有重要影响。在活化温度为 15、30、40 °C 条件下,PTS 助凝剂的粒径均随着活化时间的延长呈现先增大后趋于稳定的趋势,并且粒径的增大主要发生在活化初期的 2 h 内。活化 48 h 后,当活化温度为 15、30 和 40 °C 时,PTS 粒径分别为 11.09、12.02 和 13.5 μm ,这说明升高活化温度有助于增大 PTS 的粒径。因

为PTS助凝剂粒径越大,其分子聚合度就越高,吸附架桥与网捕卷扫能力就越强,助凝效果就越好,可见活化温度较高时,制备的PTS的助凝效果较好^[5]。

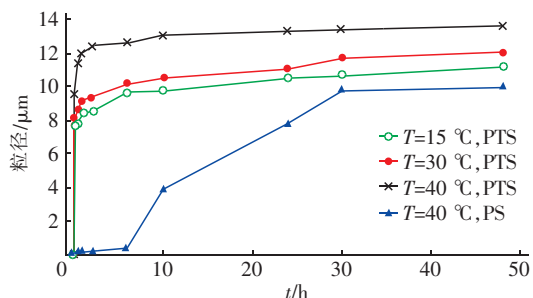


图1 活化温度对活化过程中粒径的影响

Fig.1 Influence of activation temperature on particle size during activation process

由图1还可以看出,在活化温度为40 °C的条件下,PS在活化初期的前6 h,粒径增大的速度很慢。而在活化6~30 h过程中,粒径迅速增大,30 h以后粒径大小不再有明显的变化。由此可知,不加钛盐时,硅酸溶液的聚合反应较慢,反应主要发生在6~30 h。而加入钛盐后,活化初期前5 min,聚合反应速度非常快,2 h后聚合反应基本完成,说明金属钛参与并促进了硅酸溶液的聚合反应,缩短了聚合反应所需的时间。

当pH值为6时,不同活化温度下PTS与PS在水中形成分散物的Zeta电位如图2所示。

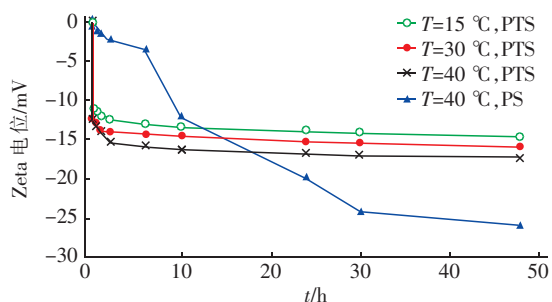


图2 活化温度对活化过程中Zeta电位的影响

Fig.2 Influence of activation temperature on Zeta potential during activation process

由图2可知,不同活化温度条件下,PTS助凝剂的Zeta电位均随着活化时间的延长呈现先降低后趋于平稳的变化趋势,并且Zeta电位的降低主要发生在活化反应的前2 h。当活化反应进行48 h后,活化温度为15、30和40 °C时,PTS的Zeta电位分别为-14.8、-15.9和-17.5 mV,说明PTS的Zeta

电位随着活化温度的升高而略有降低。

从图2还可以看出,在活化温度为40 °C条件下,PS在活化初始的前5 min,Zeta电位降低的幅度不大,Zeta电位的降低过程主要集中在6~30 h,30 h以后Zeta电位基本稳定。另外,PS与PTS的Zeta电位均随着反应时间的延长而降低,对比PS的变化趋势,钛盐的加入可以加快硅酸溶液的聚合反应速度,使其在活化反应的前2 h即可完成。同时,加入钛盐后,最终生成的PTS的Zeta电位高于PS的,这可能与钛离子参与硅酸溶液的聚合反应,降低助凝剂表面的羟基密度有关。

2.2 红外光谱分析

不同活化温度下,PTS与PS的红外光谱如图3所示。

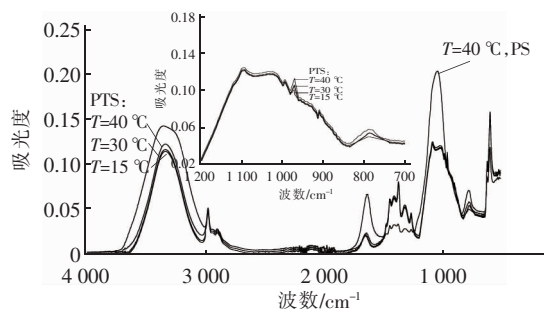


图3 PTS和PS的红外光谱

Fig.3 IR spectra of PTS and PS

由图3可知,在3200~3400 cm⁻¹处产生的宽峰为-OH的伸缩振动峰,在活化温度为40 °C的条件下,PS在3200~3400 cm⁻¹处的吸收峰比PTS强,说明等量的PS颗粒表面所带的羟基比PTS要多,这就是PS的Zeta电位比PTS低的原因。同时,相较于PS,PTS在975 cm⁻¹处产生了一个新峰,其是由Si-O-Ti伸缩振动引起的^[6],这再次验证金属钛参与了聚合反应,并生成了新的化学键。此外,助凝剂PTS中Si-O-Ti键伸缩振动吸收峰响应强度随着活化温度的升高而增强,说明提高活化温度能强化活化过程中Si-O-Ti键的生成。

2.3 PTS投加量对Al₂(SO₄)₃混凝效果的影响

当水温为10 °C、pH值为8时,不同Al₂(SO₄)₃投加量条件下,絮体的Zeta电位与PTS投加量的关系如图4所示。可知,在不同Al₂(SO₄)₃投加量条件下,絮体的Zeta电位随着PTS投加量的增加均呈现降低的趋势。这是由于Al₂(SO₄)₃水解生成了带正电的水解产物,其会吸附在带负电荷的高岭土颗

粒表面,发挥电性中和作用。当 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 投加量较高时,原水中带负电的高岭土颗粒表面反而带正电。此时,向溶液中加入带负电的 PTS 助凝剂会中和絮体颗粒表面的正电荷,使得絮体的 Zeta 电位降低。当 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 投加量为 1 mg/L(以 Al 计,下同)、PTS 投量为 12.5 mg/L 时,絮体的 Zeta 电位为 -0.46 mV,最接近等电点,但继续增大 PTS 投加量至 15 mg/L 时,絮体的 Zeta 电位降至 -2.73 mV,偏离等电点较远。

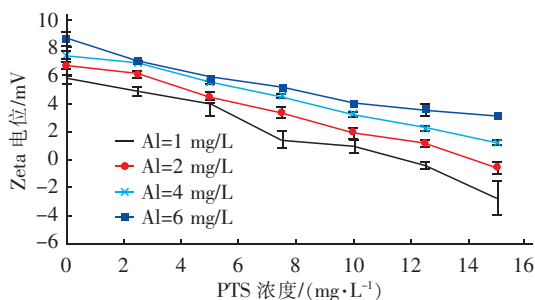


图 4 不同 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 投加量下 PTS 投加量对絮体 Zeta 电位的影响

Fig. 4 Effects of PTS dosage on Zeta potential of flocs under different $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ dosages

当水温为 10 ℃、pH 值为 8 时,不同 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 投加量条件下,PTS 投加量对剩余浊度的影响如图 5 所示。

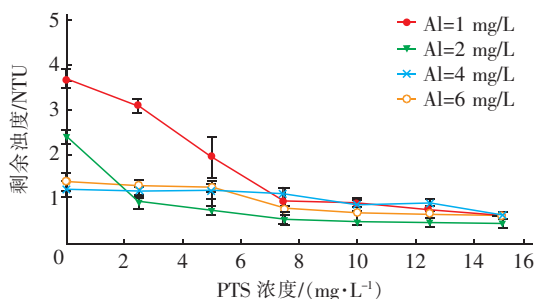


图 5 不同 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 投加量条件下 PTS 投加量对剩余浊度的影响

Fig. 5 Effects of PTS dosage on residual turbidity under different $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ dosages

由图 5 可知,当 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 作为混凝剂时,向溶液中加入适量的 PTS,剩余浊度有所降低,说明 PTS 在低温低浊水中有较强的吸附架桥和网捕卷扫能力,可强化水中胶体颗粒的絮凝及聚集沉淀效果。结合图 4 可知,当 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 投加量为 1 mg/L 时,PTS 投加量为 12.5 mg/L 的絮体 Zeta 电位较 PTS 投

加量为 15 mg/L 的 Zeta 电位更接近等电点,但是后者对浊度的去除率却更高,表明在絮体绝对电位值较小的情况下,PTS 的吸附架桥作用可在一定程度上弥补因其带电所引起的同电性颗粒间的斥力作用。另外,从图 5 还可以看出,当 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 投加量为 1 和 2 mg/L 时,PTS 的加入对浊度的去除效果较好,且 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 投加量为 2 mg/L 的除浊效果最好,在该条件下对浊度的去除率可达 95% 以上,而提高 PTS 投加量至 4、6 mg/L 时,PTS 对浊度去除效果的提高能力逐渐减弱。当 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 投加量为 2 mg/L、PTS 投加量为 7.5 mg/L 时,剩余浊度降低至 0.5 NTU,继续增大 PTS 投加量,剩余浊度基本不变。综上所述,此试验的最佳反应条件: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 投加量为 2 mg/L,PTS 投加量为 7.5 mg/L。

2.4 溶液 pH 值对聚硅酸钛助凝效果的影响

在水温为 10 ℃、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 投加量为 2 mg/L 条件下,PTS 和 PS 的投加量为 7.5 mg/L 时,pH 值对絮体 Zeta 电位的影响如图 6 所示。可知,Zeta 电位随溶液 pH 值的升高而降低,且同一 pH 值条件下,投加 PTS 或 PS 的絮体 Zeta 电位均较不加助凝剂的低。另外,PS 使 Zeta 电位的降低幅度较 PTS 大,这是因为 PTS 和 PS 均带负电荷,且等量的 PTS 所带的负电荷较 PS 少。

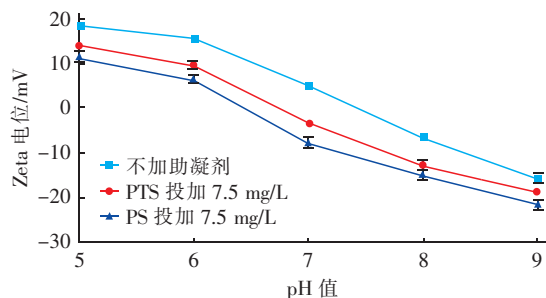


图 6 不同助凝剂投加条件下 pH 值对絮体 Zeta 电位的影响

Fig. 6 Effects of pH value on Zeta potential of flocs under different coagulant aids

pH 值对剩余浊度的影响效果表明,当只投加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 时,pH 值为 7 时系统的除浊效果最好,加入 PTS 或 PS 后不仅可以提高除浊效果,而且可以拓宽 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的有效混凝 pH 值范围。当 pH 值为 5、6、7、8 时,不加助凝剂的浊度去除率分别为 6.7%、20.5%、75.3%、63.6%,加入 PTS 后,系统对浊度的去除率分别提升至 45.8%、66.7%、91.0%、

81.5%,且pH值为6时,对浊度去除率的提高效果最明显。研究表明,少量的活化硅酸溶液具有强化混凝作用,尤其是在pH值为6时强化效果最明显。这是由于加入助凝剂后,一方面可通过异质凝聚作用增强絮凝效果,同时可使原水中胶体的Zeta电位降低,使其更接近等电点;另一方面,助凝剂可通过吸附架桥作用将溶液中细小的絮体颗粒连接起来,在絮凝过程中增大了絮体的尺寸和密度,使其更容易从水中去除,因此除浊效果有所提高。此外,当pH值为6、7、8时,相比PS,加入PTS后系统对浊度的去除率分别提高3.1%、7.6%、6.6%。由于PTS的聚合度比PS的高,其吸附架桥与网捕卷扫能力比PS强,因此试验中PTS的助凝效果优于PS。

3 结论

① 提高活化温度可以提高PTS高聚物助凝剂分子的聚合度。在制备活化硅酸的过程中加入 TiCl_4 可以促进硅酸在活化过程中的聚合反应,生成的PTS聚合度与Zeta电位均高于助凝剂PS。

② PTS在水中的分散物粒径随着活化温度的升高而增大,其Zeta电位随着活化温度的升高而略有降低。

③ 等量的PTS颗粒表面所带的羟基密度比PS小。在pH值为5~9的原水中,投加PTS后,絮体的Zeta电位降低幅度较PS小,PTS负电位对混凝的影响比PS小。

④ 对于类似天然水为基质的原水,助凝剂的加入可增大 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的有效混凝pH值范围。当pH值为6~8时,PTS的助凝效果均优于PS。

参考文献:

- [1] 马军,江进,杨友强,等.机械旋转格网强化混凝处理低温低浊水研究[J].中国给水排水,2012,28(17):5-8.
Ma Jun, Jiang Jin, Yang Youqiang, et al. Mechanical rotating grid for enhanced coagulation of low temperature and low turbidity water[J]. China Water & Wastewater, 2012, 28(17): 5-8 (in Chinese).
- [2] 杨家轩,马军,王艳杰,等.超声预处理强化混凝处理低温低浊水的中试研究[J].中国给水排水,2016,32(3):31-34.
Yang Jiaxuan, Ma Jun, Wang Yanjie, et al. Ultrasonically enhanced coagulation of low turbidity and low temperature

water[J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(3): 31-34 (in Chinese).

- [3] 付英,于水利,杨园晶,等.聚硅酸铁(PSF)混凝剂硅铁反应过程研究[J].环境科学,2007,28(3):569-577.
Fu Ying, Yu Shuli, Yang Yuanjing, et al. Analysis of reaction process between Si and Fe in poly-silicic-ferric sulfate (PSF) coagulant[J]. Environmental Science, 2007, 28(3): 569-577 (in Chinese).
- [4] 李肖,李伟,段晋明.聚硅酸钛制备及其助凝特性[J].环境工程学报,2015,9(5):2207-2212.
Li Xiao, Li Wei, Duan Jinming. Preparation of polysilicate-titanium and its performance as coagulant aid[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(5): 2207-2212 (in Chinese).
- [5] 宋敏娟,刘红,刘娟,等.聚合硅酸钛铝复合絮凝剂的结构及性能[J].环境工程学报,2012,6(8):2661-2665.
Song Minjuan, Liu Hong, Liu Juan, et al. Structure and performance of composite flocculant poly-titanium-aluminum-silicate[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(8): 2661-2665 (in Chinese).
- [6] 刘红,梁晶,余薇,等.絮凝剂PTSS的分子结构研究[J].环境科学研究,2008,21(5):6-9.
Liu Hong, Liang Jing, Yu Wei, et al. Study of molecular structure of flocculant PTSS[J]. Research of Environmental Sciences, 2008, 21(5): 6-9 (in Chinese).



作者简介:于兴海(1990-),男,黑龙江齐齐哈尔人,硕士,主要从事水处理混凝理论研究工作。

E-mail: 348783762@qq.com

收稿日期:2018-04-20