



造纸废水脱色用絮凝剂 PSiAFCC 的制备及性能

姚 芳, 衣守志, 高秀美, 石淑兰

(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 以含铝矿和工业水玻璃为主要原料, 制备一系列 Si:Al:Fe 摩尔比不同的聚硅酸铝铁钙 (PSiAFCC) 絮凝剂. 采用化学分析方法及热重分析、扫描电镜等手段对该絮凝剂进行了性能表征, 并对 PSiAFCC 中聚硅酸与铝、铁之间的相互作用、结构形貌及热稳定性进行了全面对比研究. 结果表明, PSiAFCC 是一种性能优良的絮凝剂.

关键词: 絮凝剂; 聚硅酸铝铁钙 (PSiAFCC); 热重分析; 扫描电镜

中图分类号: X793 文献标识码: A 文章编号: 1672-6510 (2008) 01-0010-03

Preparation of PSiAFCC in the Decoloring Treatment of Wastewater of Pulp and Paper Making and Its Characteristics Measurement

YAO Fang, YI Shou-zhi, GAO Xiu-mei, SHI Shu-lan

(College of Material Science and Chemical Engineering,
Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: A series of PSiAFCC flocculants with different ion molar ratio of silica, aluminum and iron were prepared through the ores containing aluminum and the industrial water glass. Some advanced methods were used to measure the characteristics of PSiAFCC, such as chemical analysis, thermogravimetric analysis and SEM, etc. Also, some topics were discussed in this paper, including the inter-action of poly-silicic acid, aluminum and iron, structural topography and heating stability. The results show that PSiAFCC is one kind of great flocculants with good characteristics.

Keywords: flocculant; PSiAFCC; thermogravimetric analysis; SEM

聚硅酸是一种传统的助凝剂, 也能单独作为絮凝剂使用, 它具有原料来源广、无毒、成本低等特点, 但其稳定性差, 不易储存, 需现用现配, 因而影响了它的使用和推广^[1]. 有关文献^[2,3]报道, 某些金属离子有抑制硅酸聚合, 延缓其胶凝的作用, 近年越来越引起国内外研究者的关注.

本文在前人^[4,5]工作的基础上, 以铝钙矿、酸洗废液和工业水玻璃等为主要原料制备无机高分子絮凝剂——聚硅酸铝铁钙 PSiAFCC, 重点考察硅酸活化 pH、聚硅酸活化时间、制备 PSiAFCC 时的 pH 和 Si、Al、Fe 三者的摩尔比等因素对 PSiAFCC 性能的影响, 进一步优化制备条件, 并对该絮凝剂的结构进行初步分析, 为将其应用于造纸废水的脱色处理奠定

基础.

1 材料与方法

1.1 材料

工业水玻璃 (模数为 3.1, SiO₂ 含量为 28%)、18.5% 盐酸; 铝钙溶出液、铁溶出液、聚硅酸.

1.2 仪器与制备流程

制备所需的主要仪器有磁力搅拌器和酸度计. PSiAFCC 絮凝剂制备工艺流程如图 1 所示.

1.3 絮凝剂样品的性能分析

将絮凝剂 PSiAFCC 和聚合硫酸铝 (PFS) 浓缩干燥, 得到固体样品. 用 XL-30 扫描电镜观察二者的

收稿日期: 2007-08-01; 修回日期: 2007-12-21

基金项目: 天津市科委科技发展计划攻关培育项目 (06YFGPSH03900)

作者简介: 姚 芳 (1979—), 女, 河北人, 硕士研究生.

晶体形貌;用 Q50TGA (Thermogravimetric Analyzer) 热重分析仪对 PSiAFCC 进行热重分析。

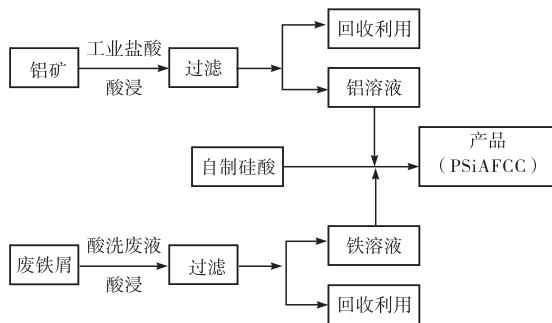


图1 PSiAFCC 絮凝剂的制备工艺流程

Fig. 1 Preparation flow chart of PSiAFCC

2 结果与讨论

2.1 PSiAFCC 絮凝剂的制备

实验确定 4 种不同的 Si : (Al+Fe) 摩尔比条件,依据上述实验方法,制备了一系列摩尔比不同的 PSiAFCC,并对其基本性能指标进行测定,结果如表 1 所示。

表 1 PSiAFCC 絮凝剂配方及性能

Tab. 1 Prescription and performance of PSiAFCC

编号	$n(\text{Si}) :$ $n(\text{Al}+\text{Fe})$	$n(\text{Al}) :$ $n(\text{Fe})$	pH	密度 /g·mL ⁻¹
1	1 : 1	0.5 : 0.5	2.3	1.09
2	1 : 2	0.5 : 1.5	1.9	1.12
3	1 : 2	1 : 1	2.0	1.08
4	1 : 2	1.5 : 0.5	2.1	1.10
5	1 : 3	1 : 2	1.8	1.15
6	1 : 3	1.5 : 1.5	1.8	1.08
7	1 : 3	2 : 1	2.0	1.12
8	1 : 4	1 : 3	1.5	1.09
9	1 : 4	2 : 2	1.6	1.12
10	1 : 4	3 : 1	1.8	1.10

实验中发现,在合成的过程中,引入铝的量越多,溶液越容易凝胶。因此,加入铝溶出液时一定要在快速搅拌下缓慢加入。然后,随着铁的引入,溶液黏度逐渐下降直至透明状。在熟化阶段,随着熟化时间的延长,黏度又呈上升趋势,最终产品为黏稠状红棕色液体,pH 为 2 左右,有效浓度(按 Si、Al、Fe 之和计)为 0.6~0.8 mol/L。

实验中还考察了摩尔比不同的絮凝剂产品的稳定性,并用浊度为 134 NTU 的模拟水样作了絮凝对比实验,结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出,1、2、3、5、6 号以及 8 号絮凝剂的稳定性及水处理效果较好,其中 5 号絮凝剂处理

后,水的浊度最低为 2.10 NTU。

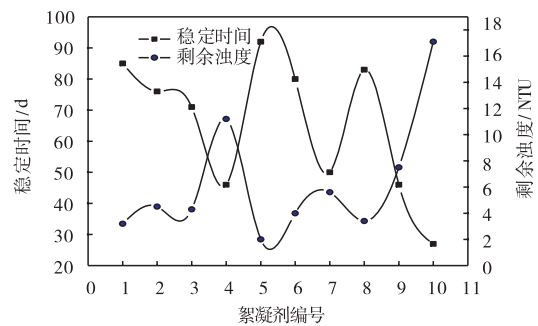


图 2 不同配方 PSiAFCC 絮凝剂的稳定性及絮凝效果

Fig. 2 Stability and flocculation of PSiAFCC with different proportionment

2.2 PSiAFCC 絮凝剂的聚合性能表征

铝盐和铁盐在共聚反应前后物理化学性质均发生改变。它并不等同于铝盐、铁盐的简单混合,而是通过化学聚合反应所制备出的一种新型絮凝剂。可以用以下几种方法证明铝、铁离子发生了共聚反应:

(1) 加入 KF 溶液法。通常情况下,水和铝离子、水和铁离子与 KF 反应会产生白色沉淀,而 PSiAFCC 复合絮凝剂中加入 KF 溶液后,并无白色沉淀产生,这说明絮凝剂中铝、铁不是单纯以离子状态存在,而是以聚合态存在。(2) 黏度对比法。制备 PSiAFCC 复合絮凝剂的原料铝溶液和铁溶液均为真溶液,其黏度为 4 mPa·s (16 °C),接近水的黏度;而合成熟化反应后的絮凝剂为红棕色黏稠状液体,其黏度为 7 mPa·s (16 °C),说明形成了无机高分子结构。

2.3 絮凝剂热重分析

采用美国 TA 公司的 Q50TGA 热重分析仪,以 10 °C/min 的升温速度从 20 °C 升至 900 °C,对表 1 中的 1、3、5、8 号 PSiAFCC 的干燥样品分别进行热重分析,结果如图 3 所示。由图 3 可见,样品在 80~330 °C 存在连续脱水区间,根据 DTG 峰位对 PSiAFCC 的 TG 曲线各段进行大致划分^[6-8],结果如表 2 所示。由表 2 可见,在 160~330 °C 范围内,PSiAFCC 样品的失重较多,约 17%~21%,这表明在 PSiAFCC 样品中存在较多的羟基。

表 2 PSiAFCC 中各种类型键合水或羟基的划分

Tab. 2 Division of varies kinds of banded water or —OH in PSiAFCC

温度/°C	键合水类型	失重率/%
<100	吸附水	5~8
100~160	配位水	11~13
160~330	面羟基	17~21
>330	内羟基	-

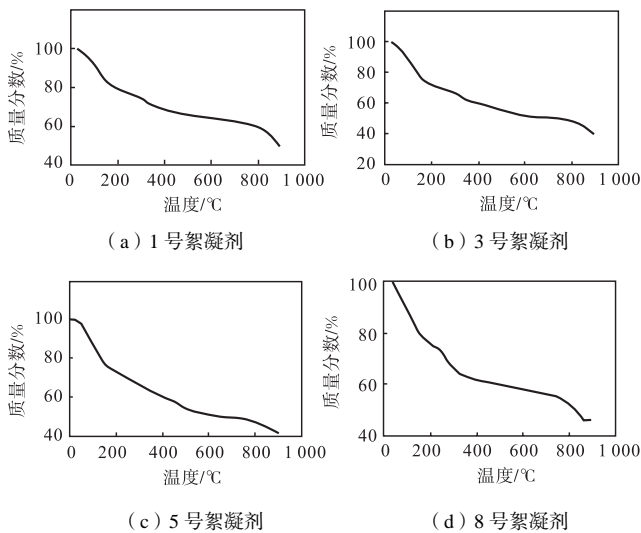


图3 不同配方的PSiAFCC絮凝剂的TG曲线
 Fig. 3 TG curves of PSiAFCC with different proportionment

对于5号和8号絮凝剂,随着温度的升高至800℃,热失重曲线趋于平缓,剩余物的质量分数约为40%,说明产品有较好的稳定性。

2.4 PSiAFCC絮凝剂的扫描电镜分析

将絮凝剂PSiAFCC和PFS浓缩干燥,得到固体样品,用XL-30扫描电镜观察二者的晶体形貌,结果如图4所示。

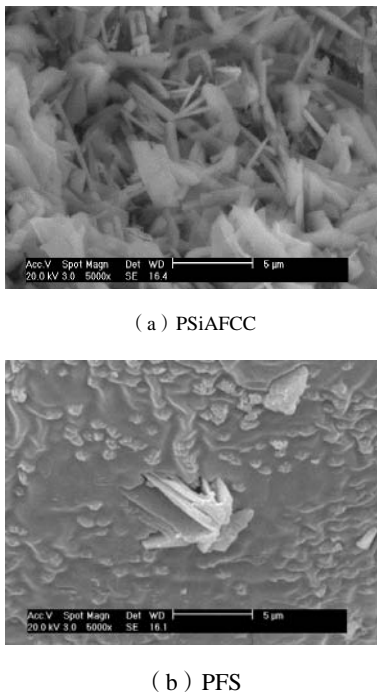


图4 PSiAFCC和PFS的扫描电镜照片
 Fig. 4 SEM photographs of PSiAFCC and PFS

据文献^[9,10]报道,聚硅酸呈球形或椭圆形颗粒状。从图4可见,PSiAFCC呈枝杈状,而PFS的形态

则呈片状,这说明PSiAFCC中Al³⁺、Fe³⁺离子水解产物被吸附、螯合在聚硅酸颗粒表面,与聚硅酸之间产生某种形式的键合作用,生成了聚合态较大的产物,这不同于聚硅酸颗粒之间直接联合,由小颗粒发展成较大颗粒的方式,也有别于PFS形成的片状结构。往枝杈状方向发展有利于PSiAFCC的稳定,同时也有利于它在絮凝过程中更好地发挥吸附架桥作用。这一现象及分析与实验观察到的聚硅酸中引入Al³⁺、Fe³⁺离子后,其稳定性和絮凝效果优于PFS的现象一致。

另外,实验中还利用PSiAFCC和PFS絮凝剂对硅藻土进行处理,分析硅藻土被处理前后的扫描电镜图片,结果如图5所示。

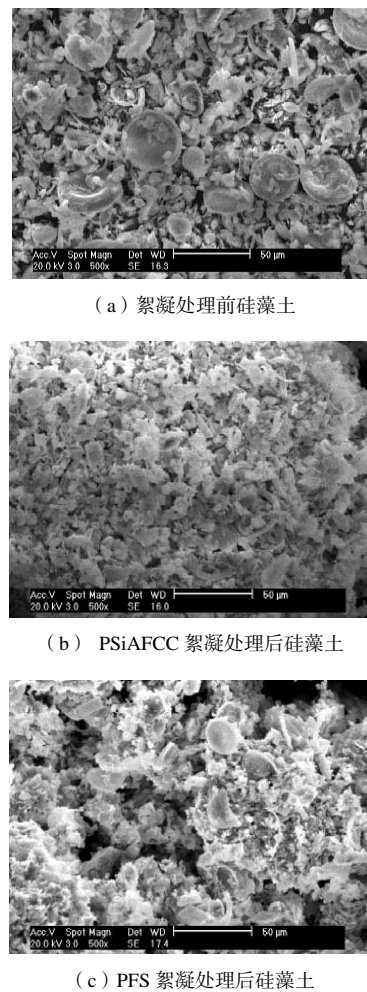


图5 硅藻土絮凝处理前后扫描电镜照片

Fig. 5 SEM photographs before and after the flocculating treatment of diatomite

从图5(a)中可以看出,硅藻土被处理前颗粒分散,大小不一,形态不规则;由图5(b)可见,PSiAFCC絮凝处理后的硅藻土形态均匀致密;而由图5(c)可见,PFS絮凝剂处理后硅藻土结构较松

(下转第57页)