

# 聚硅酸硫酸铁铈复合絮凝剂的表征 及脱色性能研究

刘梅<sup>1\*</sup>, 卢杨<sup>2</sup>, 黄健<sup>1</sup>, 刘邦粹<sup>1</sup>, 唐维<sup>1</sup>

(1. 西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500; 2. 安徽省化工研究院, 安徽 合肥 230041)

**摘要:**以  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为原料制备了聚硅酸硫酸铁铈(PFCSS)复合絮凝剂,通过 XRD、SEM、UV-Vis 漫反射、激光粒度分析对絮凝剂的结构进行了表征,并用处理耐晒翠绿模拟染料废水考察了其脱色性能。结果表明,  $\text{Ce}^{3+}$  的加入使得絮凝剂的结晶性变差,粒度增大,形成了分子质量更大的簇状无定型聚合物。当  $n(\text{Ce}):n(\text{Fe})=0.3$ ,投加量为 4.5 mg/L,处理时间为 20 min,废水 pH 为 5.48,温度为室温时,PFCSS 的脱色性能最好,对质量浓度为 80 mg/L 的耐晒翠绿模拟染料废水去除率高达 99.3%。PFCSS 对耐晒翠绿的去除是由于其表面的金属离子与染料分子之间发生了类似于化学吸附的络合反应。

**关键词:**聚硅酸硫酸铁铈;复合絮凝剂;脱色性能;染料废水

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)04-0117-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.04.028

## Characterization of poly-ferric-cerium-silicate-sulfate composite flocculant and its decolorizing performance

LIU Mei<sup>1\*</sup>, LU Yang<sup>2</sup>, HUANG Jian<sup>1</sup>, LIU Bang-cui<sup>1</sup>, TANG Wei<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 2. Anhui Research Institute of Chemical Industry, Hefei 230041, China)

**Abstract:** The composite flocculant poly-ferric-cerium-silicate(PFCSS) is prepared with  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  as raw materials. UV-Vis DRS spectra, XRD, SEM and laser particle size analyzer are employed to characterize the samples. Its decolorizing performance is evaluated through the decolorization of light fast jade green containing wastewater. The results show that the cluster amorphous polymers with poor crystallinity, larger grain size, better hydrolysis degree of polymerization and higher molecular weight are formed in the flocculant sample after adding  $\text{Ce}^{3+}$ . When  $n(\text{Ce}):n(\text{Fe})=0.3$ , the dosage of the reagent is 4.5 mg/L, processing time is 20 min, pH value of the wastewater is 5.48, the performance of PFCSS is the best at room temperature, and the decolorization rate of light fast jade green(80 mg/L) is up to 99.3%. Its excellent decolorizing performance for treating light fast jade green is mainly because of the complexation reaction, similar to chemical adsorption, between metal ions on the surface of PFCSS and dye molecule.

**Key words:** poly-ferric-cerium-silicate-sulfate; composite flocculant; decolorizing performance; dye wastewater

染料废水色度深,水量大,成分复杂,有机污染物含量高,很难被生物降解<sup>[1-2]</sup>。目前国内外对染料废水的处理有物理法、化学法和生物法<sup>[3-6]</sup>。其中化学混凝法因具有适应性强,操作简单,效果好,基建投资少等优点而被广泛应用<sup>[7]</sup>。

在聚硅酸中引入某些高电荷离子进行改性,不仅可以延缓聚硅酸的胶凝,还可以改变聚合物的结构及形态分布,从而提高絮凝能力<sup>[8-9]</sup>。利用稀土元素与有机絮凝剂复合的研究较多,如周谨<sup>[10]</sup>、陈晓刚等<sup>[11]</sup>研究了稀土-壳聚糖复合絮凝剂、稀土-羧甲基壳聚糖复合物并在印染废水处理中应用。但将稀土元素与无机高分子絮凝剂复合的研究还较少。铈是稀土元素中最丰富的元素,由于其对氧和硫有

很强的化学亲和力<sup>[12-13]</sup>,将其与无机絮凝剂复合,可以提高其对废水中污染物的降解能力。

因此,笔者利用  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$  及其水解聚合产物与聚硅酸(PS)分子中的一OH 之间的吸附、络合作用,制备出一种新型高效复合絮凝剂——聚硅酸硫酸铁铈(PFCSS),考察了其直接耐晒翠绿染料废水的脱色性能,并对其结构进行了表征。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaClO}_3$  等均为分析纯,成都市科龙化工试剂厂生产;直接耐晒翠绿购于天津一高化工贸易有限

公司。

仪器: X-射线衍射仪(荷兰 X'Pert Pro 型); 扫描电子显微镜(德国 Zeiss EVO MA15 型); UV-Vis 漫反射分光光度计(美国 Lambda 850 型); 激光散射仪(美国 Brookhaven BI-200SM 型); UV-Vis 分光光度计(日本岛津 UV-1800 型); 电导率仪(上海鹏顺 DDS-11A 型); pH 计(上海佑科 PHS-3C 型)。

## 1.2 PFCSS 的制备

PS: 用  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  配制成  $\text{SiO}_2$  质量分数为 3% 的溶液, 置于  $60^\circ\text{C}$  水浴, 慢慢加入 20%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 搅拌均匀, 熟化 3 h, 制得 PS。

聚硅酸硫酸铁(PFSS): 取一定量 0.25 mol/L  $\text{FeSO}_4$  与 PS 混合, 保证  $n(\text{Fe}):n(\text{Si}) = 3:1$ , 置于  $60^\circ\text{C}$  水浴。调节 pH 为 2 左右, 加入一定量的  $\text{NaClO}_3$ , 搅拌 1 h, 熟化 3 h, 得 PFSS。

PFCSS: 将一定量 0.25 mol/L 的  $\text{FeSO}_4$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  与 PS 混合, 保证  $n(\text{Fe} + \text{Ce}):n(\text{Si}) = 3:1$ ,  $n(\text{Ce}):n(\text{Fe})$  分别为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5, 并置于  $60^\circ\text{C}$  水浴中, 调节 pH 为 2 左右, 再加入一定量  $\text{NaClO}_3$ , 搅拌 1 h, 熟化 3 h, 得 PFCSS。

## 1.3 烧杯絮凝试验

一定温度下, 取 200 mL 80 mg/L 直接耐晒翠绿染料废水(pH=4.65)于烧杯中, 调节 pH, 加入 1.2 中所制备的絮凝剂, 先快速(200 r/min)搅拌 2 min, 后慢速(80 r/min)搅拌 20 min(考察处理时间时除外), 静置 30 min, 取上层清液用 UV-Vis 分光光度计进行光谱扫描。计算脱色率  $D = (A_0 - A_1)/A_0$ , 其中,  $A_0$  和  $A_1$  分别为处理前后废水在最大吸收波长处的吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PFCSS 的脱色性能研究

#### 2.1.1 $n(\text{Ce}):n(\text{Fe})$ 对脱色性能的影响

室温下, 分别用不同  $n(\text{Ce}):n(\text{Fe})$  的 PFCSS 处理耐晒翠绿废水, 投加量为 4.5 mg/L, 废水 pH 为 5.48, 处理时间为 20 min, 结果如图 1 所示。

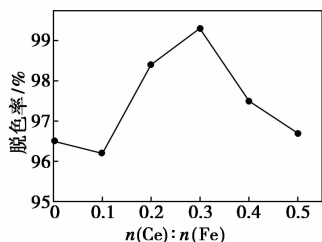
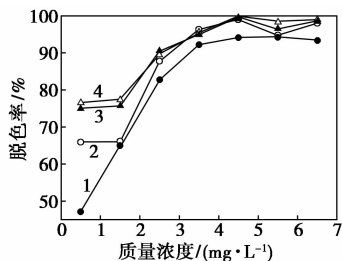


图 1  $n(\text{Ce}):n(\text{Fe})$  对 PFCSS 脱色性能的影响

由图 1 可知, 当  $\text{Ce}^{3+}$  的用量较少时, 脱色率略有下降, 这是由于  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  浓度太小, 没有参与 PFSS 的聚合, 但溶液盐效应增加使得聚合物离解趋势增大, 吸附架桥作用减弱所致。加入较多的  $\text{Ce}^{3+}$  以后, 脱色率大幅度提高, 这是由于  $\text{Ce}^{3+}$  具有较强的配位作用<sup>[13]</sup>, 被吸附到絮凝剂表面的  $\text{Ce}^{3+}$  与染料分子可以发生相互作用, 且  $\text{Ce}^{3+}$  与  $\text{Fe}^{3+}$  的协同效应使其电中和能力增强, 同时,  $\text{Ce}^{3+}$  参与聚合使得絮凝剂分子质量增大, 提高了絮凝剂的网捕卷扫和吸附架桥能力。当  $n(\text{Ce}):n(\text{Fe})$  为 0.3 时, 废水脱色率高, 达 99.3%。 $n(\text{Ce}):n(\text{Fe})$  继续增加, 不仅脱色率有所下降, 而且发现样品容易沉淀, 其稳定性也有所降低, 这是由于过多的  $\text{Ce}^{3+}$  参与聚合后, 严重破坏了  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{OH}^-$  之间的八面体稳定结构, 使得絮凝剂发生部分解离, 增加了溶液的电荷浓度, 出现脱稳沉淀。

#### 2.1.2 质量浓度与处理时间对脱色性能的影响

室温下, 废水 pH 为原水 pH, 用  $n(\text{Ce}):n(\text{Fe}) = 0.3$  的 PFCSS 处理耐晒翠绿废水, 改变质量浓度及处理时间进行实验, 结果如图 2 所示。



1—10 min; 2—20 min; 3—30 min; 4—40 min

图 2 质量浓度与处理时间对 PFCSS 脱色性能的影响

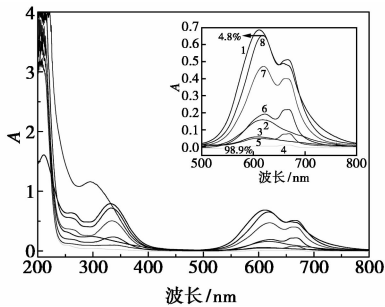
从图 2 可以看出, 随着絮凝剂质量浓度的逐渐增加, 脱色率迅速上升, 最佳质量浓度为 4.5 mg/L, 此后, 脱色率略有下降, 这是由于过量的絮凝剂本身的颜色和多个絮凝剂分子包裹同一个胶粒而造成的再稳现象所致。

由图 2 还可以看出, 当质量浓度较小时, 处理时间对 PFCSS 的脱色性能影响较大, 处理时间越长, 脱色率越高。这是由于质量浓度较小时, 多个胶粒与同一个絮凝剂分子上的活性基团作用, 通过分子架桥使絮体达到一定的尺寸后才会发生沉淀, 此过程需要足够的时间。而当絮凝剂质量浓度较大时, 絮凝剂表面的反应点位增多, 废水中的胶粒与这些活性点位相互作用几率增大, 更容易形成较大的絮团并沉降, 从而减小处理时间。其最佳处理时间为

20 min。

### 2.1.3 废水 pH 对脱色性能的影响

室温下,用  $n(\text{Ce}):n(\text{Fe})=0.3$  的 PFCSS 处理耐晒翠绿废水,质量浓度为  $3.5 \text{ mg/L}$ ,处理时间为 20 min,在不同废水 pH 下进行实验,结果如图 3 所示。



1—原液;2—pH=3.5;3—pH=4.49;4—pH=5.48;  
5—pH=6.85;6—pH=7.78;7—pH=8.89;8—pH=11.00

图3 废水 pH 对 PFCSS 脱色性能的影响

由图 3 可知,废水 pH 对絮凝剂的脱色性能影响很大,当废水 pH 为 11.00 时,脱色率最低,为 4.8%;当废水 pH 为 5.48 时,脱色率最高,为 98.9%,相差了约 20 倍。总的来说,在碱性条件下,其脱色率较低,而在弱酸性条件下(pH 约为 4~7),脱色率较高。从图 3 还可以看出,中性及碱性条件下处理后废水的吸收光谱形状与原废水相似,而在酸性条件下处理后废水的吸收光谱在 250~400 nm 之间的吸收峰发生了重叠。从一定程度上可以说明 PFCSS 对耐晒翠绿的去除不是以吸附架桥、网捕卷扫等物理作用为主,推测酸性条件下染料分子与 PFCSS 表面的金属离子之间发生了络合反应,这种络合类似一种化学吸附。但 pH 太低,染料分子被质子化,削弱与絮凝剂之间的络合与电中和作用,脱色率降低。

### 2.1.4 废水温度对脱色性能的影响

在质量浓度为  $3.5 \text{ mg/L}$ ,pH 为原水 pH,处理时间为 20 min 时,改变废水温度,用  $n(\text{Ce}):n(\text{Fe})=0.3$  的 PFCSS 进行实验,其结果如表 1 所示。

表 1 废水温度对 PFCSS 脱色性能的影响

温度/°C	5	15	25	35	45	55
脱色率/%	89.0	96.7	98.4	97.8	97.7	97.6

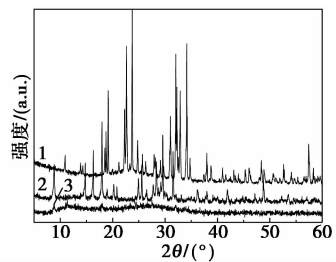
由表 1 可以看出,随着废水温度的升高,脱色率先迅速增大后趋于平稳,说明低温不利于发挥絮凝剂的脱色性能,证明 PFCSS 对耐晒翠绿的去除不是

以吸附等物理作用为主。同时实验中还观察到,随着温度升高,絮体越来越大,说明高温条件有利于耐晒翠绿与絮凝剂之间的络合反应(类似于化学吸附),从而使得絮体增大并沉降。进一步升高溶液温度,分子布朗运动加快,络合反应平衡右移,同时脱附速率增大,最终达到动态平衡而使得脱色率基本不变。

## 2.2 样品结构表征

### 2.2.1 XRD 表征

絮凝剂的 XRD 谱图如图 4 所示。



1—PS;2—PFSS;3—PFCSS

图4 PS、PFSS 及 PFCSS 的 XRD 谱图

由图 4 可知,PS 样品的衍射峰很尖锐,说明晶形很好,结晶性能优越。PFSS 的衍射峰相对于 PS 明显减弱。而 PFCSS 没有明显的衍射峰,但在  $10 \sim 30^\circ$  范围内出现了明显的非晶态峰,说明在 PFSS 中加入  $\text{Ce}^{3+}$  以后,样品的结晶性变差,无定型结构所占比例较大,吸附作用增强。这说明  $\text{Ce}^{3+}$  与 PFSS 不是简单的混合,PFSS 对  $\text{Ce}^{3+}$  有络合作用和吸附作用得到无定型聚合物。

### 2.2.2 SEM 表征

絮凝剂的 SEM 照片如图 5 所示。

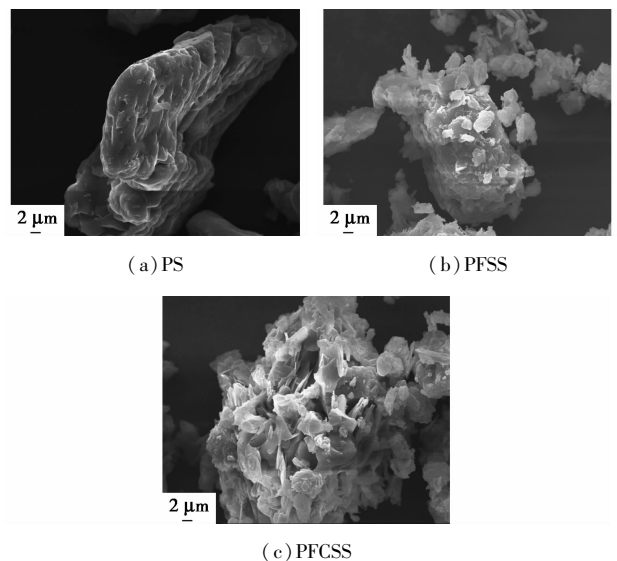
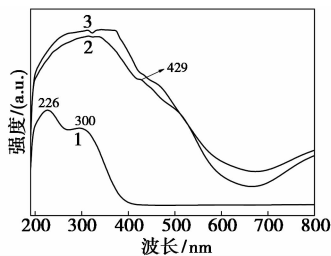


图5 PS、PFSS 及 PFCSS 的 SEM 照片

由图 5 可以看出,PS 主要为表面光滑的层状晶体结构,在 PS 中先后引入  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Ce}^{3+}$  以后,其层间距不断增大,甚至在引入  $\text{Ce}^{3+}$  后层状结构完全被破坏,发生空间网状交链,形成簇状的无定型结构。

### 2.2.3 UV-Vis 漫反射表征

絮凝剂的 UV-Vis 漫反射图谱如图 6 所示。



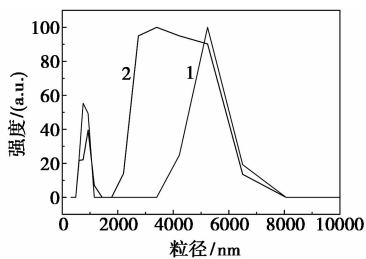
1—PS;2—PFSS;3—PFCSS

图 6 絮凝剂样品的 UV-Vis 漫反射谱图

由图 6 可以看出,PS 在 226、300 nm 处有 2 个明显的吸收峰,而 PFSS 和 PFCSS 样品中这 2 个峰消失并叠加,并且 PFSS 在 429 nm 处出现了 1 个较弱的吸收峰,这是中心铁原子与相邻的硅氧基团配位键合而产生的能级分裂,出现的 d-d 电荷跃迁峰<sup>[14]</sup>。由于  $\text{Ce}^{3+}$  参与配位聚合后,使得铁的八面体场发生了畸变,因此,在 PFCSS 样品中,429 nm 处的吸收峰未检测到。说明  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{Ce}^{3+}$  进入到 PS 中,形成了新的化合物,结晶性变差,这与 XRD 的分析结果一致。

### 2.2.4 激光粒度分析

通过动态光散射法,采用 CONTIN 算法对 PFSS 和 PFCSS 进行粒径分析,结果如图 7 所示。



1—PFSS;2—PFCSS

图 7 絮凝剂的粒径分布

由图 7 可知,PFSS 的峰形更尖锐,说明 PFSS 中粒径更均匀。PFCSS 较 PFSS 在低粒径范围内的峰高减小,高粒径范围内的峰高不变而峰宽变大,说明  $\text{Ce}^{3+}$  加入后,形成了分子质量更大的聚合物,使得粒径增大。而粒度的增大,在吸附相同量的染料分子时,有助于形成更大的絮体,加速沉降。

## 3 结论

PFCSS 的脱色性能优良,当  $n(\text{Ce}):n(\text{Fe}) = 0.3$ ,质量浓度为 4.5 mg/L,处理时间为 20 min,pH 为 5.48,温度为室温时,其脱色性能最好,处理耐晒翠绿的脱色率为 99.3%。该絮凝剂对耐晒翠绿染料去除不是以吸架桥、网捕卷扫等物理作用为主,而是絮凝剂表面的金属离子与染料分子之间发生了类似于化学吸附的络合反应。 $\text{Ce}^{3+}$  与 PFSS 不是简单的混合,PFSS 中加入  $\text{Ce}^{3+}$  以后,样品的结晶性变差,无定型结构所占比例增大,粒度增大,形成了分子质量更大的簇状无定型聚合物。

## 参考文献

- [1] Verma A K, Dash R R, Bhunia P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters[J]. J Environ Manage, 2012, 93(1): 154-168.
- [2] 邵红, 张志芳. 壳聚糖改性膨润土的制备及其脱色性能研究[J]. 非金属矿, 2013, 36(6): 66-69.
- [3] 黄晓东, 欧阳晓燕. 伊利石负载壳聚糖吸附水中日落黄的研究[J]. 非金属矿, 2014, 37(1): 81-83.
- [4] Mojtaba N E. Photocatalytic degradation of an azo dye direct sky blue 5B in water: A comparative study using nanostructured ITO, ZnO, and ZnO/ITO thin films[J]. Desalination and Water Treatment, 2012, 47(1/2/3): 228-234.
- [5] Yuan Y L, Wen Y Z, Li X Y, et al. Treatment of wastewater from dye manufacturing industry by coagulation[J]. Journal of Zhejiang University Science A, 2006, 7(S2): 340-344.
- [6] 贺晓凌, 徐磊, 王宁. 真菌菌株的固定化及其在印染废水处理中的应用[J]. 天津工业大学学报, 2015, 34(4): 12-17.
- [7] 毕韶丹, 沈春旭. 复合絮凝剂对染料废水的脱色作用[J]. 工业水处理, 2009, 29(7): 57-59.
- [8] Liu M, Zhu P F, Ran Yao, et al. Preparation, characterization and coagulation performance of a composite coagulant formed by the combination of polyferric sulfate (PFS) and  $\text{Ce}^{3+}$  [J]. Desalination and Water Treatment, 2016, 59(29): 13600-13607.
- [9] Sun T, Sun C H, Zhu G L, et al. Preparation and coagulation performance of poly-ferric-aluminum-silicate-sulfate from fly ash [J]. Desalination, 2011, 268: 270-275.
- [10] 周谨. 稀土-壳聚糖复合絮凝剂印染废水处理应用研究[J]. 煤炭与化工, 2013, 36(2): 156-158.
- [11] 陈晓刚, 陈纯馨, 陈忻, 等. 稀土-羧甲基壳聚糖复合物对印染废水脱色机理研究[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(12F): 263-267.
- [12] 郑锋, 程挺宇, 张巧云. 稀土元素铈在不锈钢中的应用及研究进展[J]. 有色金属, 2011, 63(1): 78-80.
- [13] 周毅, 高俊芳, 连雪峰, 等. 稀土对聚硅酸硫酸盐絮凝剂稳定性及絮凝效果的影响[J]. 稀土, 2011, 32(6): 23-26.
- [14] 连宇翔, 宋华峰, 韩波, 等. 紫外可见漫反射吸收光谱研究铁筛分子筛的晶化过程[J]. 光散射学报, 2003, 15(3): 188-190. ■