

PAM-PFSiS 复合絮凝剂的制备及其应用

余宗学¹, 吕亮¹, 何毅^{1,2}, 曾广勇¹, 马瑜¹, 梁灵¹, 李纭¹

(1. 西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500;

2. 油气藏地质及开发工程国家重点实验室西南石油大学, 四川 成都 610500)

摘要:采用实验室自制聚硅硫酸铁(PFSiS)与阴离子型的聚丙烯酰胺(PAM, 相对分子质量为300万)进行复配, 制备成新型的无机-有机复合絮凝剂 PAM-PFSiS。通过红外光谱、X 射线衍射和扫描电镜对 PAM-PFSiS 的结构和表面形态进行分析, 结果表明, PFSiS 与 PAM 在反应前后物质结构发生了变化, 形成了相互交联的网状结构, 生成了一种新型聚合配位化合物。将该复合絮凝剂应用于稠油废水的处理中, 考察了不同碱化度($r=0.25, 0.5$)对絮凝剂和絮凝效果的影响, 检测了 PAM/PFSiS 的不同比例(g/L)和絮凝剂的不同加量对稠油废水的 Zeta、除浊率和 COD 的影响, 筛选出最佳碱化度 $r=0.25$, PAM/PFSiS 的最佳比例为 0.2 和最佳加量为 45 mg/L, 最大除浊率为 97.22%, COD 去除率为 91.66%。

关键词: PFSiS; PAM; 稠油废水; 复合絮凝剂

中图分类号: TQ314.253c

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)12-0108-05

Preparation and application of PAM-PFSiS composite flocculant

YU Zong-xue¹, LV Liang¹, HE Yi^{1,2}, ZENG Guang-yong¹, MA Yu¹, LIANG Ling¹, LI Yun¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

2. State Key Laboratory of Oil & Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: A new type of organic-inorganic composite flocculant PAM-PFSiS is prepared by laboratory-made polysilicate ferric (PFSiS) and the organic Polyacrylamide (PAM). The structure and surface morphology of PAM-PFSiS is characterized by FTIR, XRD and SEM. The results show that the structures of PFSiS and PAM have changed before and after the reaction. It will be formed into a new structure with cross-linking network, which is a new coordination polymer compound. The application of PAM-PFSiS in the treatment of thick oil wastewater is performed. The influences of the basicity ($r=0.25, 0.5$) on the flocculant and flocculant effect are studied. The PAM/PFSiS ratio and the amount of the flocculant on the Zeta, the removal rate of turbidity and COD of the treatment of thick oil wastewater are also investigated. The best removal rate of turbidity and COD are 97.22% and 91.66%, respectively, under the following conditions: 0.2 mass ratio of PAM/PFSiS, 0.25 of basicity and 45 mg/L flocculant dosage.

Key words: PFSiS; PAM; thick oil wastewater; composite flocculant

絮凝过程是一个重要的环保技术, 广泛应用于污水处理, 如染料废水、市政污水、微污染水、含油废水以及造纸工业废水等^[1-5]。絮凝剂大体可分为有机与无机, 在制备过程中通过对药品的预处理能够提高其絮凝效率^[6]。目前, 研究主要集中在新型复合(有机和无机)絮凝剂的制备。传统无机絮凝剂与有机絮凝剂相比, 由于其相对分子质量小导致无机絮凝剂的絮凝能力低^[7]。为了克服传统无机絮凝剂的缺点, 通过对传统无机絮凝剂的改性并加入微量有机絮凝剂来制备出复合絮凝剂。近 10 年间, 复合絮凝剂的研究引起了广泛地关注, 一些研究者提出在无机阳离子絮凝剂中加入有机阳离子絮凝剂可增强絮凝剂的絮凝能力^[8]; 同时, 在最近的研究中, 以 Al 为基础的复合絮凝剂已经完成制备, 并达到了预期效果^[9]。

对以 Fe 为基础的复合絮凝剂进行研究, 通过对

聚丙烯酰胺(PAM)/PFSiS 的比例和 OH^-/Fe 摩尔比进行研究找出最佳制备比例, 并应用于稠油废水当中。利用 SEM、XRD 和 FT-IR 对复合絮凝剂的结构和形态进行分析; 通过稠油废水的 COD、浊度和 Zeta 电位来综合评价复合絮凝剂的性能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

主要试剂: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (AR)、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (AR)、聚丙烯酰胺(CP, 相对分子质量为 300 万)、浓 H_2SO_4 (98%, AR)、NaOH (AR), 以上试剂都来自成都市科龙化学试剂厂。

实验处理水样为用稠油直接配置而成的废水, 废水的 $\text{pH}=7$, 浊度为 8 JTU, COD 为 486.35 mg/L。

实验仪器: ABJ220-4M 电子天平, 济南隆润电源设备有限公司生产; DF-101 集热式恒温加热磁

力搅拌器,巩义市市华仪器有限责任公司生产;78-1 磁力加热搅拌器;DL-1 万用电炉,北京中兴伟业仪器有限公司生产;DHG-9140 电热恒温鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司生产;Zata PALS 190 Plus 电位及粒度分析仪,美国 Brookhaven 生产;X'Pert PRO MPD X 射线衍射仪,荷兰帕纳科生产;WQF-520 FTIR 傅里叶红外光谱仪,北京瑞利分析仪器公司生产;JSM-7500F 型扫描电子显微镜,日本电子生产。

1.2 复合絮凝剂制备

以硫酸铁、硅酸钠和聚丙烯酰胺(PAM)为原料。按照文献[10]所述方法制备出聚硫酸铁(PFS),用一定浓度的NaOH溶液调节PFS的碱化度($r = \text{OH}^-/\text{Fe} = 0.25, 0.5$,摩尔比);然后用硅酸钠和浓硫酸制备出聚硅酸(PS),使制备出的PS中 SiO_2 质量分数为3%左右;然后按照 $\text{Fe}/\text{Si} = 0.5$ (摩尔比)将制备出的PS加入到PFS中聚合一定时间,然后将聚硫酸铁(PFSiS)置于室温下静止熟化24 h。在PFSiS溶液中加入不同量的PAM(PAM/PFSiS = 0.05、0.1、0.2、0.3、0.5 g/L)并在50℃下搅拌聚合2 h,制备成PAM-PFSiS絮凝剂,再将样品经过旋蒸、干燥和研磨制成粉末状。

1.3 分析方法

(1)PAM-PFSiS结构表征:通过红外光谱、XRD和SEM对制备出的PAM-PFSiS絮凝剂进行结构和表面形态表征。

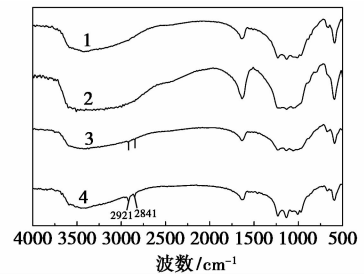
(2)PAM-PFSiS性能:水质分析方法采用文献[11]中所述方法,用1 L烧杯取1 000 mL稠油废水,加入不同量的PAM-PFSiS(30、45、60、80、95 mg/L),快速搅拌3 min,再慢速搅拌5 min,然后置于室温下沉降45 min。取液面下2 cm处样品分别进行COD、浊度和Zeta电位的测定。

2 结论与分析

2.1 PAM-PFSiS的红外(IR)结构特征

PAM-PSFSiS的红外谱图如图1所示。由图1可以看出,PAM-PFSiS与PFSiS的IR谱图形状相似,PAM加入前后有着细微的差别。由图1可知,1 637 cm^{-1} 表示样品内的吸附水的弯曲振动吸收峰^[13-14]。所有红外谱图中,在500 cm^{-1} 左右的吸收峰是Fe—O的特征吸收峰,1 229 cm^{-1} 处的峰分别是Fe—O—Fe的伸缩振动峰,1 131 cm^{-1} 附近的峰值是Si—O—Si伸缩振动峰,在1 005 cm^{-1} 和963 cm^{-1} 出现的吸收峰是Si—O—Fe的伸缩振动特

征峰。随着PAM/PFSiS的比例增加,在谱图中2 921 cm^{-1} 和2 841 cm^{-1} 出现了与PFSiS不同的特征峰,而这2个峰分别代表的是亚甲基反对称伸缩峰和亚甲基对称伸缩吸收峰^[12],这说明加入的PAM与PFSiS发生了反应,形成了新的化学键。

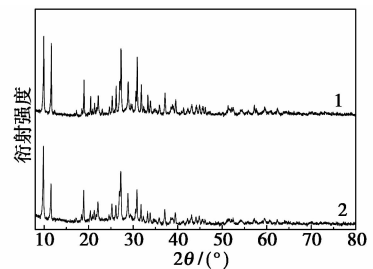


1—PFSiS;2—PAM-PFSiS,PAM/PFSiS = 0.1 g/L;
3—PAM-PFSiS,PAM/PFSiS = 0.3 g/L;
4—PAM-PFSiS,PAM/PFSiS = 0.5 g/L

图1 PAM-PSFSiS的红外谱图

2.2 X-射线衍射分析(XRD)

制备的PFSiS与PAM-PFSiS样品的XRD谱图如图2所示。



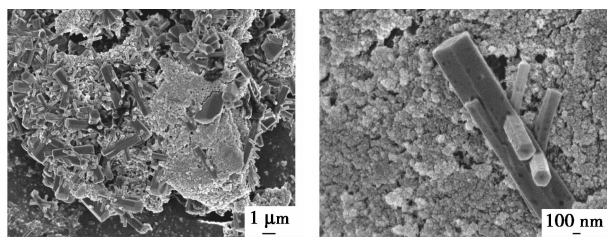
1—PFSiS;2—PAM-PFSiS

图2 PAM-PSFSiS的X射线衍射图

由图2可以看出,PFSiS与PAM-PFSiS的晶型都呈非晶状,在PAM加入前后,PAM-PFSiS的晶型也没有发生变化,但PFSiS的衍射强度发生了变化,而PAM的加入使PFSiS在10°~40°的衍射峰强度都有减弱,说明PAM与PFSiS之间形成了新的化学键,也证明了红外的分析结果。在PFSiS的XRD谱图中,2θ为11.37°、22.19°、26.15°、28.94°为 SiO_2 的特征峰,2θ角为9.9°、34.89°为 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的特征峰,但他们的衍射峰的强度都不大,说明有少量的 SiO_2 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 并没有聚合;在PAM-PFSiS(PAM/Fe = 0.1 g/L)的XRD谱图中,2θ角为22.19°、26.15°、28.94°的 SiO_2 特征峰依然被检测到,说明还有少部分的 SiO_2 并没有形成聚合物,而大部分的物质都参与了聚合,形成了新的物质。

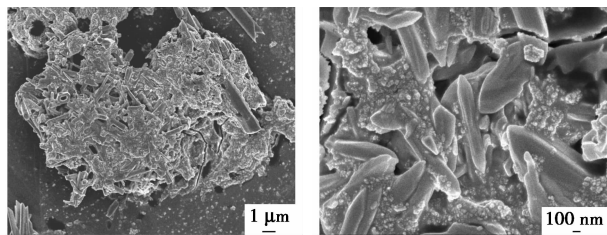
2.3 SEM 表征

PFSiS 和 PAM-PFSiS 样品的 SEM 图如图 3 所示。从图 3(a)、图 3(b) 可以看出, PFSiS 是一种棒状晶体, 且表面比较光滑。图 3(a)、图 3(b) 中也有些团聚的物质存在, 应该是钠盐附着在周围, PFSiS 的棒状晶体形状存在枝丫, 这样更加有利于絮凝过程以吸附或网捕的形式除去水中的胶体, 形成絮体物而沉降。图 3(c)、图 3(d) 是在 PFSiS 中加入聚丙烯酰胺 (PAM) 后的 SEM 图, 可以看出, PFSiS 的棒状晶体表面包裹上了一层胶状物, 并且把大量的 PFSiS 包裹在里面, 使晶体体积和质量变大, 这样更加有利于吸附或网捕水中的胶体, 形成更大的絮体, 从而加快沉降速度。从图 3(c)、图 3(d) 可以看出, PAM/PFSiS = 0.1 g/L 时, 并没有把棒状晶体全部包裹在里面, 还有部分棒状晶体裸露在外面。图 3(e)、图 3(f) 与图 3(c)、图 3(d) 相比, 由于 PAM/PFSiS 的比例有所增加, 则 PFSiS 棒状晶体被 PAM 包裹的部分有一定程度的增加, 这样就更加有利于絮凝物的沉降, 然而其吸附能力与 PAM/PFSiS = 0.1 g/L 相比较有所下降。



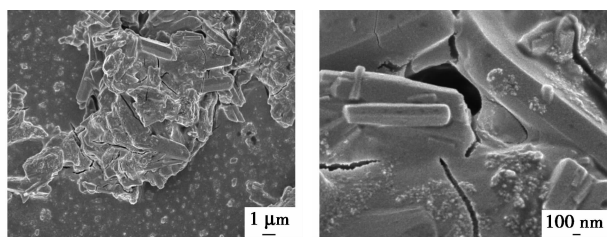
(a) PFSiS 样品

(b) PFSiS 样品



(c) PAM/PFSiS = 0.1 g/L

(d) PAM/PFSiS = 0.1 g/L



(e) PAM/PFSiS = 0.5 g/L

(f) PAM/PFSiS = 0.5 g/L

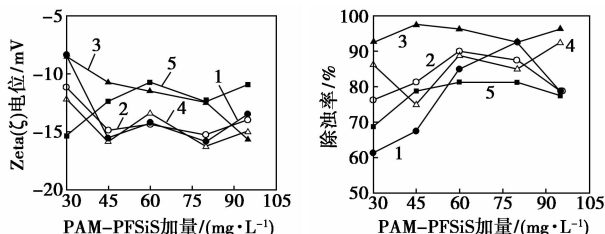
图 3 PAM-PFSiS 样品扫描电镜图

由于实验过程中加入的是阴离子型的 PAM, 而制备出的 PFSiS 是呈阳离子型的絮凝剂, PAM 和

PFSiS 最有可能通过吸附的作用让 PAM 包裹在 PFSiS 表面, 关于这个机理还有待继续研究。如 PAM 是通过吸附作用包裹在 PFSiS 表面, 那么这是牺牲了 PFSiS 的部分吸附能力来增加絮凝物的沉降速度。

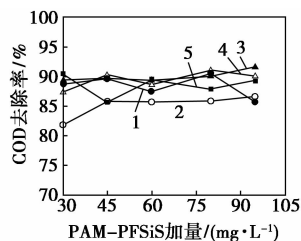
2.4 PAM-PFSiS ($r = 0.25$) 投加量对絮凝性能的影响

$r(\text{OH}^-/\text{Fe}) = 0.25$ 的 PAM-PFSiS 性能测试如图 4 所示, 分别测试了 PAM/PFSiS 的不同比例和 PAM-PFSiS 加量对 Zeta 电位、除浊率和 COD 去除率的影响。



(a) Zeta 点位测试图

(b) 除浊率图



(c) COD 测试图

1—PAM/PFSiS = 0.05 g/L; 2—PAM/PFSiS = 0.1 g/L;
3—PAM/PFSiS = 0.2 g/L; 4—PAM/PFSiS = 0.3 g/L;
5—PAM/PFSiS = 0.5 g/L

图 4 PAM-PFSiS 絮凝剂性能测试结果 ($r = 0.25$)

由图 4(a) 可知, 所测数据都在 $-6 \sim -16$ 之间。随着 PAM-PFSiS 加入量的增加, Zeta 电位的绝对值逐渐增大, 说明 PAM-PFSiS 的加入量增加对水中胶体的稳定性有着一定的影响。PAM/PFSiS = 0.2 g/L 的 PAM-PFSiS 整体的 Zeta 电位的绝对值都小于其他 PAM/PFSiS 比例的 PAM-PFSiS, 说明 PAM/PFSiS 的最佳比例为 0.2 g/L。从 PAM-PFSiS 的加入量来看, 最好的加量为 30 mg/L, 其次为 45 mg/L。分析原因为 PAM/PFSiS = 0.2 g/L 时, PAM 与 PFSiS 的结合达到了最佳状态, 对水中胶体的稳定性的影响最大。

从图 4(b) 可以看出, 除浊率随着 PAM-PFSiS 用量的逐渐增加, 稠油废水的除浊率也逐渐增加, 且整体有着相同的趋势。PAM/PFSiS = 0.2 g/L 时, PAM-PFSiS 对稠油废水的除浊率最大达到

97.22%,而此时PAM-PFSiS的质量浓度为45 mg/L; PAM/PFSiS = 0.05 g/L时,PAM-PFSiS最大除浊率为92.62%,PAM-PFSiS的质量浓度为80 mg/L; PAM/PFSiS = 0.1 g/L时,PAM-PFSiS最大除浊率为90.12%,PAM-PFSiS的质量浓度为60 mg/L; PAM/PFSiS = 0.3 g/L时,PAM-PFSiS最大除浊率为92.68%,PAM-PFSiS的质量浓度为90 mg/L; PAM/PFSiS = 0.5 g/L时,PAM-PFSiS最大除浊率为81.10%,PAM-PFSiS的质量浓度为80 mg/L。故PAM与PFSiS的最佳比例为0.2 g/L,此时PAM-PFSiS的最佳质量浓度为45 mg/L,随着用量的增加,除浊率有所下降,这归因于稠油废水吸附过量而带相反电荷起不到电中和作用,同时过量地加入絮凝剂会将胶粒表面包裹反而起不到架桥的作用^[15-16]。

从图4(c)可以看出,PAM-PFSiS对石油废水COD去除率都相对较高,与文献[17]中处理的石油废水对比,PAM-PFSiS的效果都比较好。PAM的加量对PAM-PFSiS的去除率影响都不是很大,特别是PAM/PFSiS = 0.2、0.3 g/L时,两者的COD去除率都很相近。当PAM/PFSiS = 0.2 g/L时,PAM-PFSiS对石油废水COD去除率最大达到了91.66%;PAM/PFSiS = 0.3 g/L时,PAM-PFSiS对石油废水COD去除率最大达到了91.06%。

总的来看,在碱化度为0.25时制备出的PAM-PFSiS总体性能较好,PAM与PFSiS最佳比例为0.2 g/L,此时的最佳质量浓度为45 mg/L,除浊率为97.22%,COD去除率为91.66%。

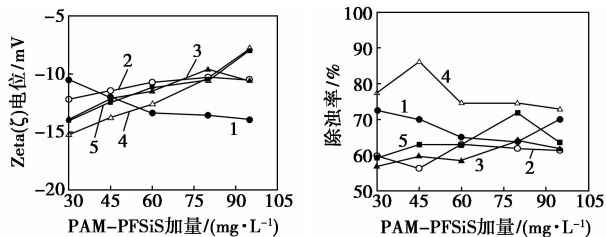
2.5 PAM-PFSiS ($r = 0.5$) 投加量对絮凝性能的影响

碱化度为0.5条件下制备出的PAM-PFSiS对稠油废水的性能的影响如图5所示。

从图5(a)中可以看出,PAM-PFSiS絮凝剂处理稠油废水后整体 ζ 在-16~-5之间。随着PAM-PFSiS($r = 0.5$)质量浓度的增加,Zeta电位的绝对值逐渐减小,而PAM/PFSiS = 0.1 g/L的PAM-PFSiS($r = 0.5$)的Zeta电位的绝对值较其他都相对较小,说明PAM/PFSiS = 0.1 g/L,质量浓度为45 mg/L时效果最佳。

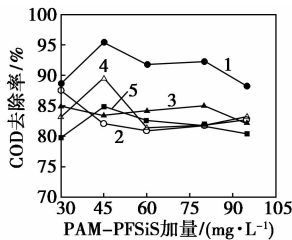
从图5(b)可以看出,随着PAM-PFSiS质量浓度的逐渐增加,稠油废水的除浊率也逐渐增加。在PAM/PFSiS = 0.3 g/L,质量浓度为45 mg/L时,稠油废水的除浊率是最好的。随着质量浓度的增加,而除浊率并没有继续提高,这归因于碱化度对

PAM-PFSiS絮凝剂的效果有着重要的影响。当 $r = 0.5$ 的絮凝剂加入稠油废水中后水解时,在一定程度上改变了废水的絮凝环境,使水中的胶体不能充分地PAM-PFSiS絮凝剂通过吸附、网捕的形式形成较好的絮体而快速沉降来达到除浊的效果。



(a) Zeta 点位测试图

(b) 除浊率图



(c) COD 测试图

1—PAM/PFSiS = 0.05 g/L; 2—PAM/PFSiS = 0.1 g/L;
3—PAM/PFSiS = 0.2 g/L; 4—PAM/PFSiS = 0.3 g/L;
5—PAM/PFSiS = 0.5 g/L

图5 PAM-PFSiS絮凝剂性能测试结果($r = 0.5$)

从图5(c)可以看出,PAM-PFSiS絮凝剂对稠油废水COD的去除率效果还是较好的,COD去除率都在80%以上。PAM/PFSiS = 0.05 g/L的絮凝剂对废水COD去除率高于其他比例的絮凝剂,而其他比例的絮凝剂对废水的COD去除率则相差不是很大。随着PAM-PFSiS絮凝剂质量浓度的增加,COD的去除率反而有所下降,整体表明,PAM-PFSiS在45 mg/L时达到了COD的最大去除率。

3 结论

(1)分别对 $r = 0.25$ 和 $r = 0.5$ 的PAM-PFSiS的性能进行测试,总的来说, $r = 0.25$ 的絮凝剂的性能优于 $r = 0.5$ 的絮凝剂,这说明了碱化度对PAM-PFSiS的影响很大;当 $r = 0.25$ 时,综合性能最好的是PAM/PFSiS = 0.2 g/L的絮凝剂,其最佳质量浓度为45 mg/L。

(2)由红外光谱谱图显示,PAM掺杂前后有着相应的变化。首先是通过自我聚合形成PFSiS絮凝剂,并且形成了Fe—O—Fe、Si—O—Si和Fe—O—Si等键;在PAM掺杂后,与PFSiS形成了新的化学键。通过对比PAM和PAM-PFSiS的扫描电镜图可

以看出,PAM 的加入改变了 PFSiS 的表面形态,PAM 和 PAM-PFSiS 的相互交联形成了较大的表面,还增加了 PAM-PFSiS 的相对分子质量,这样更加有利于吸附、网捕、架桥和沉降,能够更加有利于发挥 PAM-PFSiS 的效率。PAM 的加入有可能对硅铁之间的络合过程、络合程度和络合形态有一定的影响,这方面还需做更进一步的研究与讨论。

(3)PAM-PFSiS 对稠油废水除浊率为 97.22%,COD 去除率为 91.66%。PAM-PFSiS 复合絮凝剂有着一定的实际应用价值。

参考文献

[1] Moussas P A,Zouboulis A I. A study on the properties and coagulation behaviour of modified inorganic polymeric coagulant—Polyferrie silicate sulphate (PFSIS) [J]. Separation and Purification Technology,2008,63:475-483.

[2] Qiu Z M,Jiang W T,He Z J. Post-treatment of banknote printing wastewater using polysilicate ferro-aluminum sulfate (PSFA) [J]. Journal of Hazardous Materials,2009,166:740-745.

[3] Choi K J,Kim S G,Kim S H. Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration [J]. Journal of Hazardous Materials,2008,151:38-43.

[4] Theepharaksapan S,Chiemchaisri C,Chiemchaisri W, et al. Removal of pollutants and reduction of bio-toxicity in a full scale chemical coagulation and reverse osmosis leachate treatment system [J]. Bioresource Technology,2011,102:5381-8.

[5] Zheng Z,Zhang H,He P J, et al. Co-removal of phthalic acid esters with dissolved organic matter from landfill leachate by coagulation and flocculation process [J]. Chemosphere,2009,75:180-186.

[6] Moussas P A,Zouboulis A I. A new inorganic-organic composite coagulant, consisting of polyferrie sulphate (PFS) and polyacrylamide

(PAA) [J]. Water Research,2009,43:3511-3524.

[7] Shi B Y,Tang H X. Preparation and characterization of organic polymer modified composite polyaluminum chloride [J]. Journal of Environmental Sciences,2006,18:214-220.

[8] Gao B Y,Wang Y,Yue Q Y, et al. The size and coagulation behavior of a novel composite inorganic-organic coagulant [J]. Separation and Purification Technology,2008,62:544-550.

[9] Gao B Y,Wang Y,Yue Q Y. The chemical species distribution of aluminum in composite flocculants prepared from polyaluminum chloride (PAC) and polydimethyldiallylammonium chloride (PDMDAAC) [J]. Acta Hydrochimica et Hydrobiologica,2005,33:365-371.

[10] Graham J Qjnd. Preparation and characterisation of an optimal polyferrie sulphate (PFS) as a coagulant for water treatment [J]. J Chem Technol Biotechnol,1998,73:351-358.

[11] 国家环保局编.水和废水监测分析方法[M].第4版.北京:中国环境科学出版社,2003.

[12] 陈和生,邵景昌.聚丙烯酰胺的红外光谱分析[J].分析仪器,2011,(3):36-39.

[13] 卢涌泉,邓振华.实用红外光谱分析[M].北京:电子工业出版社,1989.

[14] Sun T,Liu L L,Wang L L, et al. Preparation of a novel inorganic polymer coagulant from oil shale ash [J]. Journal of Hazardous Materials,2011,185:1264-1272.

[15] 林学理,方为茂,赵红卫,等.含铝锌镁复合絮凝剂的结构表征及应用研究[J].过滤与分离,2010,20(1):12-14.

[16] 崔金燕,姜文凤,王慧龙. PAM-Fe(OH)₃ 有机-无机杂化型高分子絮凝剂的合成及表征[J].功能高分子材料,2011,24(2):149-153.

[17] Sun T,Liu L L,Wan L L, et al. Effect of silicon dose on preparation and coagulation performance of poly-ferrie-aluminum-silicate-sulfate from oil shale ash [J]. Chemical Engineering Journal,2010,163:48-54. ■

印度与加钾签署钾肥合同

2014年11月20日,加拿大萨斯彻温省政府发言人称,加拿大钾肥销售联盟 Canpotex(以下简称加钾)已经与印度 Coromandel International Ltd. (CIL) 和 Tata Chemicals Limited(TCL) 两大公司签订了长期钾肥销售合同,具体价格和数量等细节目前尚未披露。加钾同时表示,印度的另一个钾肥主要进口商 Indian Potash Limited (IPL) 也是其长期客户。

印度为钾肥需求大国,但国内钾肥资源贫瘠,主要依靠进口。与中国市场相类似,印度钾肥采购也是通过长期合

同订单的形式。美国、巴西和其他地区买方主要采购现货钾肥。加钾作为北美三大钾肥生产商(美盛、加阳和加钾集团)的海外销售代理,是印度进口钾肥的主要来源,每年来自加钾的钾肥占印度钾肥年销售总量的1/4,印度为加钾销售联盟的第四大销售市场。2014年4月份,印度买方与加钾签订了新年度100万t的钾肥销售合同,成交到岸价为322美元/t。其中 Coromandel 与加钾签订了47.5万t订单,Tata Chemical 签订了37.5万t,IPL 签订的钾肥合同量为15万t。(张力)