

含铝铁硅固废制备 PSAF 混凝剂 RSM 优化与结构表征

劳德平¹, 丁书强^{2*}, 倪文¹, 许成文¹, 李晓光², 马宁² (1. 北京科技大学土木与资源工程学院, 北京 100083; 2. 北京低碳清洁能源研究院, 北京 102211)

摘要: 研究了以粉煤灰和氧化铁皮为原料制备聚硅酸铝铁混凝剂的影响因素及产品微观结构和形貌, 选取碱化度、 $n\text{Al}:n\text{Fe}$ 、聚合温度、反应时间对透光率进行 4 因素 3 水平响应面实验, 得出制备优化方案: 碱化度为 0.5, $n\text{Al}:n\text{Fe}$ 为 1.38, 聚合温度为 39.2℃, 反应时间为 1.36h, 透光率预测值达 90.24%, 验证试验均值相对误差 1.20%, 表明 RSM 优化模型可靠。结合产品表征测试, XRD 分析主要物相为氯化钠, 大范围衍射驼峰预示着浸出液聚合形成了新的无定形物; FT-IR 测试表明聚硅酸与 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 之间存在较多金属-OH 等非离子键络合态; TEM 测试结果显示产品为高聚集度和枝化度的网状结构; TG 分析表明产品在 400℃ 以前失去结合水和羟基, 700℃ 左右产品主要化学键断裂, 对应 DSC 图中均出现较强吸热峰, 产品具有较好的稳定性。

关键词: 粉煤灰; 氧化铁皮; 聚硅酸铝铁(PSAF); 响应面(RSM); 透光率

中图分类号: X752 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2018)10-3720-09

Preparation polysilicate aluminum ferric coagulant from solid waste which containing aluminum, iron and silicon: response surface method optimization and microstructure characterization. LAO De-ping¹, DING Shu-qiang^{2*}, NI Wen¹, XU Cheng-wen¹, LI Xiao-guang², MA Ning² (1. School of Civil and Resource Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. National Institute of Clean and Low Carbon Energy, Beijing 102211, China). *China Environmental Science*, 2018, 38(10): 3720~3728

Abstract: This paper investigates the factors that influence the preparation of polysilicate aluminum ferric coagulant using solid wastes which containing and their microstructure and morphology. Four factors (basicity, $n\text{Al}:n\text{Fe}$, polymerization temperature and reaction time) and three levels of response surface experiments were carried out, which regarded the transmittance as the evaluation index. Results showed that the optimum scheme when the basicity was 0.5, the $n\text{Al}:n\text{Fe}$ was 1.38, the polymerization temperature was 39.2℃, and the reaction time was 1.36 hours. At the optimum theme, the predicted value of transmittance reaches 90.24%, and the relative error of all the verification experiments was 1.20%, which indicated the RSM optimization model is reliable. X-ray diffraction test indicates the formation of sodium chloride and new amorphous polymers from leachate. The infrared tests illustrates that a large amount of nonionic complex state (such as metal-hydroxyl groups) occurs between polysilicate acid and Al^{3+} and Fe^{3+} . The TEM micrograph shows that the product presents a three-dimensional reticular structure, with high level of aggregation and branches. The thermogravimetric analysis shows that a substantial numbers of bound water and hydroxyl group were lost below 400℃, and the main chemical bonds in the products were broken at about 700℃. Strong endothermic peaks were presented correspondingly in the DSC diagram. The indexes test revealed that the coagulant presents good performance.

Key words: coal fly ash; iron scale; polysilicate aluminum ferric(PSAF); response surface method(RSM); transmittance

近年来我国工业固体废弃物排放量每年以 10% 的增长率增长, 总堆存量已超过 100 亿 t。其中, 粉煤灰约占 30%, 利用率仅为 40%; 氧化铁皮占钢材产量的 3% 左右, 大部分再利用到钢铁冶炼流程中^[1-3]。粉煤灰和氧化铁皮中的主要化学元素铝、硅和铁具有较高利用价值, 其中粉煤灰在用来制备莫来石、沸石、微晶玻璃、土壤改良剂及合成絮凝剂等精细利用领域用量一直较少。聚硅酸金属盐类絮凝剂是 20 世纪 90 年代在传统聚硅酸和金属盐类絮凝剂的基础上研发出的一种新型无机高分子混凝剂^[4-5], 它不仅克服了聚硅酸易自聚形成凝胶导致的稳定性差、聚铝

混凝水样残留铝浓度高、聚铁残余色度大等缺点^[6], 而且综合了聚硅酸吸附架桥-粘结聚集、聚铝絮体大且网捕卷扫作用强和聚铁絮体小而密实、沉降速度快等优点^[7]。在混凝废水的过程中可复合发生双电层吸附、电中和、网捕卷扫和吸附絮凝架桥四种功效, 处理效果均优于任何单一絮凝剂, 同时也达到消纳废物、以废治废的目的。目前, 很多学者^[8-12]在利用工业废弃物、废酸和废碱制备混凝剂方向已

收稿日期: 2018-03-17

基金项目: 神华集团科技创新项目(CF9300160009)

* 责任作者, 高级工程师, dingshuqiang@nicenergy.com

开展了大量研究,基本集中在有元素浸出、合成工艺、引入高分子、结构表征、混凝废水及混凝机理等方面。

本文在吸收前人研究的基础上,采用废弃物粉煤灰及氧化铁皮为原料,利用浸出后的含铝铁硅浸出液通过共聚法制备得到聚硅酸铝铁絮凝剂(PSAF),并对实验过程进行了响应面优化分析(RSM);此外,结合相关表征手段揭示分析了所制备产品的微观结构特征,并对其相关性能指标进行测试,为工业化生产此类絮凝剂提供一定理论指导。

1 材料与方法

1.1 原料和仪器

实验原料:粉煤灰取自国华电力公司,中位粒径 D50 为 $17.66\mu\text{m}$,主要化学成分含量为(质量百分数) Al_2O_3 ,52.85%; Fe_2O_3 ,2.12%; SiO_2 ,37.61%。可以看出,在粉煤灰中铝硅含量较高,铁含量不足。氧化铁皮取自山东莱钢钢铁集团公司,其中全铁含量为(质量百分数)83.8%,铁含量较充足。

化学试剂:盐酸(AR)、碳酸钠(AR)、氢氧化钠(AR)、高岭土(CP),均为国药集团化学试剂有限公司生产。实验中化学试剂配置、滤液稀释定容均用去离子水。

实验仪器:KSL-1200X 台式箱式炉,HH-4 数显控温水浴锅,MYP2011-250 电动搅拌器,SHB-IIIIS 型台式循环水式多用真空泵,101 型数显电热鼓风干燥箱,雷磁 PHS-2F 型 pH 计,MYP11-2A 恒温磁力搅拌器。

模拟废水配置:取 1g 高岭土溶于 250mL 去离子水中,置于磁力搅拌器上搅拌均匀,配得一定浓度稳定的模拟废水,静置 0.5h,取液面以下 2cm 处浑浊液测得透光率为 0.05%。

1.2 PSAF 混凝剂制备

原料活化处理过程:经过对粉煤灰焙烧和酸浸过程的大量实验研究得出了最终活化方案。10g 粉煤灰与碳酸钠混合物按 $n\text{Na}_2\text{CO}_3:n\text{SiO}_2=0.8$ 配比混匀在 900°C 温度下焙烧 3h,称取经冷却磨细后的焙烧熟料 5g,然后加入 120mL 3mol/L HCl,在 40°C 下酸浸 0.5h,再将反应物过滤,滤液经收集后定容到 250mL;氧化铁皮在 40mL 6mol/L HCl,经 40°C 酸浸 1h,将反应物过滤,收集滤液定容到 150mL。用 ICP-AES 测定

浸出液中 Al、Fe 和 Si 的浓度,每个样品测试 3 次后取平均值,粉煤灰浸出液 Al、Fe 和 Si 的浓度分别为 4000,200,2500 $\mu\text{g/mL}$;氧化铁皮酸浸液中有用元素 Fe 的浓度为 3800 $\mu\text{g/mL}$ 。

PSAF 合成过程:取 100mL 粉煤灰酸浸液于 500mL 烧杯中,将其置于磁力搅拌装置上,在匀速搅拌过程中按设定 $n\text{Al}:n\text{Fe}$ 缓慢加入氧化铁皮酸浸液,按设置好的温度反应聚合一段时间,并控制好反应过程的碱化度。反应结束后,保持此刻温度陈化 12h,即得黄色或棕黄色半凝胶状液体产品,再置于 60°C 电热鼓风干燥箱中烘干至恒重得固体产品。

混凝模拟废水:取 250mL 配置好的高岭土模拟废水置于磁力搅拌器上,按 20mL/L 投加量加入制备好的 PSAF 絮凝剂液体产品,先在 300r/min 转速下快搅 2min,再在 60r/min 转速下慢搅 8min,然后静置 0.5h,取液面以下 2cm 处上清液测试其透光率。

1.3 测试与表征

采用激光粒度分析仪(Mastersizer 2000E, Malvern, UK)测定粉煤灰及产品的粒径;X 射线荧光光谱仪(ZSX Primus II, Rigaku, Japan)测定粉煤灰和氧化铁皮的化学成分;电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)(SPECTRO ARCOS, Germany)测定酸浸滤液中铝、铁和硅离子浓度;紫外可见近红外分光光度计(UV-3600, Shimadzu)测试混凝模拟废水后上清液透光率;X 射线衍射仪(D8ADVANCE, Bruker, Germany)表征原料和产品物相结构;傅里叶变换红外光谱仪(IRPrestige-21, Shimadzu)鉴别粉煤灰和聚硅酸铝铁中的化学键合状态;球差校正透射电子显微镜(JEM ARM200F, JEOL, Japan)观察不同制备条件下聚硅酸铝铁混凝剂的微观表面形貌;用 TG-DSC(STA 449F3/QMS 403C, NETZSCH, Germany)对产品进行热分析及稳定性判定;全自动密度测定仪(METTLER TOLEDO, DM40, Switzerland)测定混凝剂密度;粒度及 zeta 电位仪(Malvern, Zetasizer Nano ZS90, UK)测定混凝剂粒度;旋转粘度计(Brookfield DVII+ USA)测定混凝剂粘度。

2 结果与分析

2.1 响应面 Box-Behnken 实验设计优化

响应曲面优化分析方法是通过把实验设计、数学模型及统计方法结合起来的一种实验优化方法,采用 Box-Behnken 设计实验研究各因素间交互作用及其显著性,计算得相应回归方程和响应曲面图,进而优化预测最优条件及对应的响应值.具有实验次数少、周期短和回归方程精度高等优点^[13-15].

表 1 响应面因素编码
Table 1 The code of response surface factors

水平	A 碱化度	B <i>n</i> Al: <i>n</i> Fe	C 聚合温度(℃)	D 反应时间(h)
-1	0.5	1	20	1
0	0.75	2	40	2
1	1	3	60	3

2.1.1 响应面实验设计 实验过程中采用了响应面优化方法,主要考察 4 种因素:*n*Al: *n*Fe、碱化度 B、聚合温度和反应时间对制备的 PSFA 混凝剂处理废水透光率的影响.利用 Design-Expert 10 软件中 Box-Behnken 设计原理设计出 4 因素 3 水平响应面实验,共 27 组方案,因素水平见表 1,依次开展完 27 组实验,并收集混凝模拟废水后的上清液,及时采用紫外分光光度计测得每组透光率的实际值及模型预测值如表 2.

根据 BBD 实验设计原理,采用最小二乘法拟合得出该模型的二次多项式方程为^[16-17]:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j=2}^3 \beta_{ij} X_i X_j \quad (1)$$

式(1)中:*Y* 为预测响应值(上清液透光率);*X_i*和 *X_j* 为自变量影响因子; β_0 为常数项; β_i 为线性效应系数; β_{ii} 为二次效应系数; β_{ij} 为交互效应系数^[15].

2.1.2 模型方差分析及显著性检验 利用 Design-expert 10 软件 Box-Behnken 实验设计原理对表 2 中得到的数据结果进行回归拟合优化分析,可以得出该模型的实际二次多项式回归方程模型为:

透光率=85.33-5.92×A-0.08×B-4.80×C-0.30×D+
7.75×AB-1.50×AC+5×AD-5.75×BC+1.25×BD+
2.36×CD-5.23×A²-6.73×B²-15.05×C²-4.80×D² (2)

从回归方程中可看出,各线性效应系数均为负值,表明该影响因子负向的变化能引起响应值减小;同时,二次效应系数也均为负值,这又说明了

二次多项式方程的抛物面开口朝下,响应值具有极大值点,故此响应面实验可以进行优化分析并得出最优方案.

表 2 响应面实验设计及测试结果
Table 2 Experiment design and results of response surface

A 碱化度	B <i>n</i> Al: <i>n</i> Fe	C 聚合温度(℃)	D 反应时间(h)	实验值 (%)	预测值 (%)
0	0	1	1	64.42	62.75
0	0	-1	1	68.00	67.63
0	-1	0	-1	75.00	75.44
1	0	0	1	73.00	74.09
0	1	0	1	75.00	74.68
0	0	0	0	86.00	85.33
0	1	1	0	52.00	52.93
-1	1	0	0	72.00	71.47
0	-1	1	0	64.00	64.59
1	-1	0	0	60.00	59.80
0	-1	-1	0	63.00	62.69
0	0	0	0	85.00	85.33
-1	0	-1	0	74.00	74.27
1	0	0	-1	65.00	64.69
-1	0	0	-1	87.00	86.52
1	0	-1	0	66.00	65.44
1	1	0	0	75.00	75.13
-1	-1	0	0	88.00	87.13
0	1	-1	0	74.00	74.02
0	-1	0	1	72.00	72.34
0	0	0	0	85.00	85.33
-1	0	0	1	75.00	75.93
0	0	-1	-1	72.00	72.94
-1	0	1	0	67.00	67.68
0	1	0	-1	73.00	72.77
1	0	1	0	53.00	52.84
0	0	1	-1	59.00	58.63

表 2 中还可看出,实验值与预测值较为接近,接着对模型的响应值进行方差分析和显著性检验,结果见表 3.回归模型一般采用 *F* 检验来判定,通过其对应的显著性水平 *P* 值来反应模型和各因素自变量对响应值影响的显著性^[18].由表中可得出回归模型的 *F* 值为 194.19,其对应的 *P* 值(Prob>*F*)<0.0001,即响应值与二次多项回归方程具有极高的显著性,具有统计学意义^[19].失拟项(Lack of Fit)*F* 值为 3.03,对应的 *P* 值(Prob>*F*)=0.27>0.05,说明失拟项不显著,即无失拟因素存在,该模型与实验拟合的程度较好,可代替真实点对实验结果进行分析,回归模型可信度高^[17-20].对回归模型进行拟合优度检测和显著性检验,模型的决定系数 *R*² 为 0.9956,校正决定系数 *R*_{Adj}² 为 0.99,*S*/*N*(信噪比)为 48.60,远大于 4,表明该模型能

解释约 99% 的响应值变化,仅有总变异的不到 1% 不能用该模型来解释^[19].调整决定系数 $R_{Adj}^2-R_{Pred}^2=0.99-0.98=0.01<0.2$,CV(变异系数)=1.33%<10%,说明回归方程对样本数据点的拟合优度较高、误差较小,模型拟合效果较好,用该二次回归模型得出预测值是有效的^[21-20].图 1 为透光率实际值和预测值拟合,相关系数 R^2 为 0.9954,斜率 0.9955,都接近于 1,

说明可以用该模型代替实际值进行优化分析^[19].个体显著性由 T 检验判定,结果表明,一次项 A、C 对透光率影响极为显著,其它不显著,且各因素对透光率值影响的大小顺序为:碱化度>聚合温度>反应时间> nAl: nFe;平方项对透光率值影响均极其显著;交互项 BD 影响为显著水平,其它交互项均为极显著水平^[17,20].

表 3 模型方差分析及回归系数显著性检验表

Table 3 Analysis of model variance and significance test of regression coefficient

来源	平方和(SS)	自由度(DF)	均方(MS)	F	P(Prob > F)	显著性
模型	2435.46	14	173.96	194.19	<0.0001	**
A	420.08	1	420.08	468.92	<0.0001	**
B	0.08	1	0.08	0.09	0.7656	不显著
C	276.29	1	276.29	308.41	<0.0001	**
D	1.07	1	1.07	1.19	0.2963	不显著
AB	240.25	1	240.25	268.18	<0.0001	**
AC	9	1	9	10.05	0.0081	**
AD	100	1	100	111.63	<0.0001	**
BC	132.25	1	132.25	147.63	<0.0001	**
BD	6.25	1	6.25	6.98	0.0215	*
CD	22.18	1	22.18	24.76	0.0003	**
A ²	145.65	1	145.65	162.58	<0.0001	**
B ²	241.26	1	241.26	269.31	<0.0001	**
C ²	1207.75	1	1207.75	1348.16	<0.0001	**
D ²	122.79	1	122.79	137.07	<0.0001	**
残差	10.75	12	0.90			
拟合不足	10.08	10	1.01	3.03	0.27	不显著
误差	0.67	2	0.33			
总误差	2446.21	26				

注:**为极显著水平,即 $P<0.01$;*为显著水平,即 $P<0.05$ ^[16].

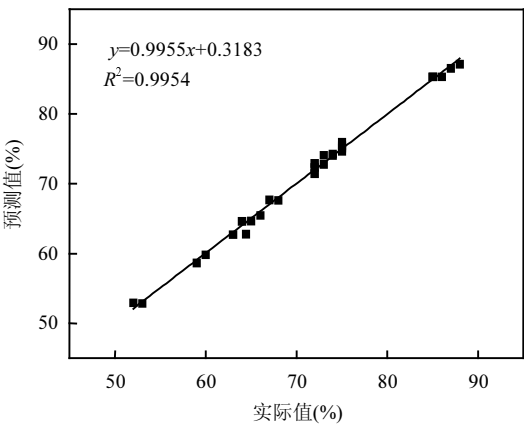


图 1 预测值和实际值拟合

Fig.1 The fitting of predicted value and actual value

2.1.3 响应曲面图及分析 响应面图形是响应值对各影响因素所构成的三维空间拟合曲面图,从图

中可以很直观的看出最佳参数及各参数间的相互作用^[20].本文在以上响应曲面函数及回归分析的基础上,绘制了碱化度 B、nAl: nFe、聚合温度和反应时间与处理废水透光率之间的曲面关系,其中任意一幅图表征了 4 个因素中 2 个取零水平时,另外 2 个因素相互作用对透光率的影响.响应曲面图中等高线的形状表示两因素间交互作用的强弱,椭圆形表示两因素交互作用显著,且越趋向于扁平状说明交互作用越显著;圆形则表示两因素交互作用不显著^[17,22].

由图 2 可以看出,碱化度是最显著的影响因素,碱化度增加,透光率呈现不断减小的趋势,曲面较陡,碱化度为 0.5 时透光率最大;聚合温度增加,透光率值先增大后减小,温度为 40℃ 时存在最大值;反应时间增加时,透光率先增大后减小,曲面整体较为平缓,

在1~2h之间,透光率存在最大值; $n\text{Al}:n\text{Fe}$ 增大,透光率先增大后减小,在 $n\text{Al}:n\text{Fe}$ 为2时透光率有最大值.各因素对透光率的影响次序为: $A>C>D>B$,与前面显著性分析表相吻合.基于以上分析认为有必要从

统计学的角度对 $n\text{Al}:n\text{Fe}$ 、碱化度、聚合温度和反应时间各参数取值进行优化组合以使制备的聚硅酸铝铁絮凝剂处理废水透光率值最大,产品性能最优^[19,21].

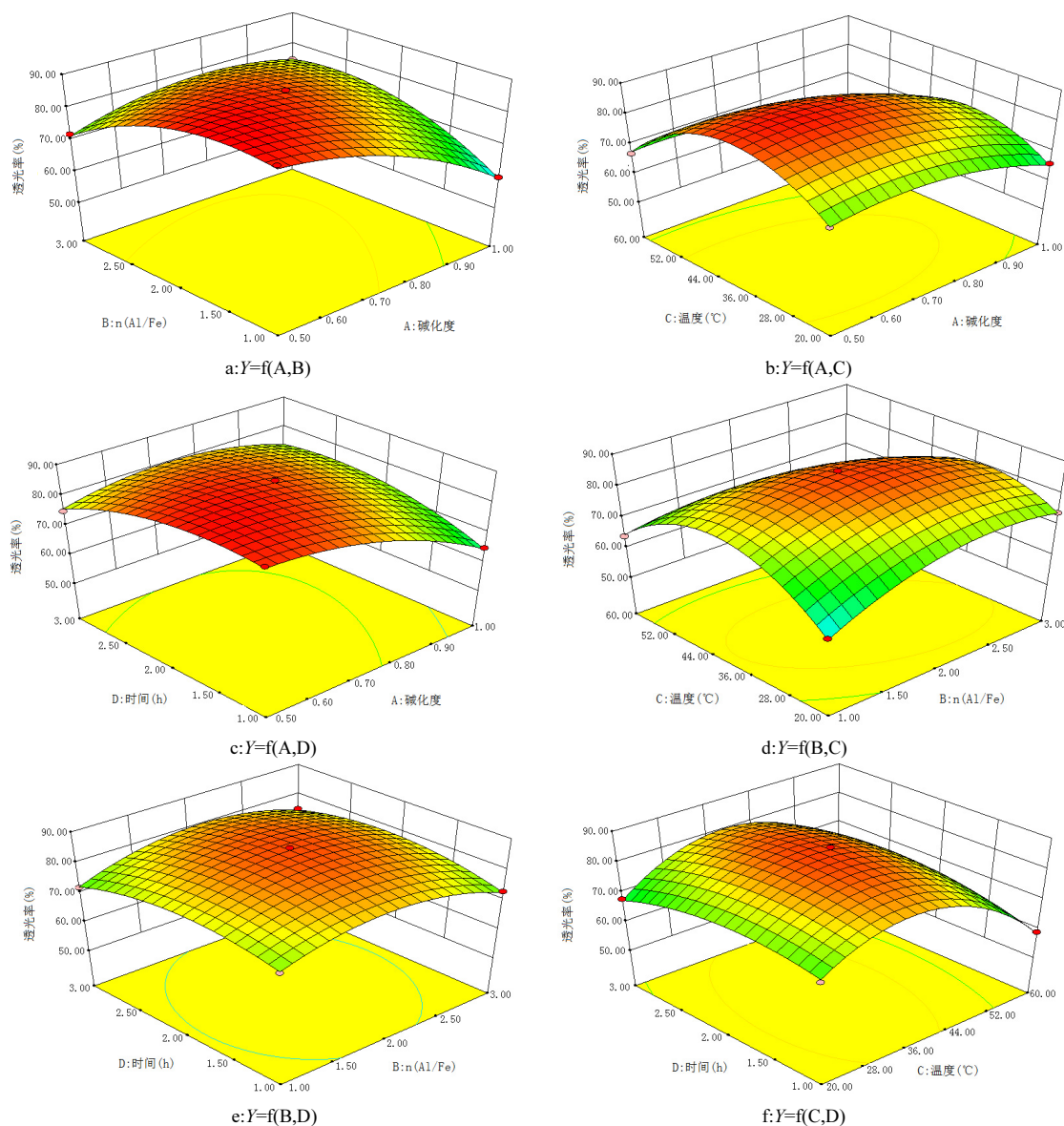


图2 各因素三维响应曲面

Fig.2 Three dimensional response surface graph of various factors

2.2 优化预测及验证实验

在以上方差分析及响应面分析的基础上,利用 Design Expert 10 软件对影响混凝模拟废水透光率的各项工艺参数进行岭脊优化^[17,22],得出最优结果.依次选择 optimization(优化),numerical(数值优化),criteria(标准),设定各工艺参数及最优条件取值范围后,再选取 solutions(优化方案)选项卡,最后得出最优

工艺参数:碱化度 B 为 0.5, $n\text{Al}:n\text{Fe}$ 为 1.38,聚合温度 39.2℃,聚合时间 1.36h,最佳条件下模型透光率预测值为 90.24%.

在以上最佳工艺参数条件下进行 5 次平行试验,以验证 RSM 优化结果的准确性和重复性.5 次平行实验结果得到的透光率分别为 88.00%、90.00%、89.58%、91.22%、87.00%,求平均值得 89.16%,相对

误差为 $1.2\% < 5\%$, 与预测模型较为一致, 说明 RSM 优化模型可靠, 优化的最佳制备工艺参数较准确, 对 PSAF 混凝剂制备工艺优化具有一定指导意义^[19-20]。

2.3 聚合硅酸铝铁的 X 射线衍射分析

图 3 分别为原粉煤灰、氧化铁皮及自制聚合硅酸铝铁混凝剂的 XRD 测试结果。从图 3 可以看出, 原粉煤灰物相主要为莫来石、刚玉及玻璃体, 氧化铁皮主要物相为赤铁矿, 少量石英等, 最终合成的聚硅酸铝铁混凝剂中除了含有部分氯化钠衍射峰以外, 其它大部分均为非晶衍射峰, 即无定形相。表明粉煤灰及氧化铁皮中大部分物相在溶出过程中均已遭到破坏, 由于活化过程中加入了大量的 Na_2CO_3 及 HCl , 造成干燥的聚合物中形成了较多的结晶氯化钠^[22]; 2θ 在 $15^\circ \sim 55^\circ$ 范围内 PSAF 图显示的大量非晶衍射峰表明产品中存在较多无定形相, 说明在后续聚合过程中浸出液均参与了反应, 形成了较多无定形聚合物。这是由于硅酸的聚合是由相邻硅酸分子上的羟基缩水而引起的, 聚合反应过程可形成链状或环状分子。上述无定形聚合物就是由 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 和聚硅酸这个链状、环状大分子的端基氢氧根之间的络合作用形成的新的多核高聚合度无定形物^[6,23]。

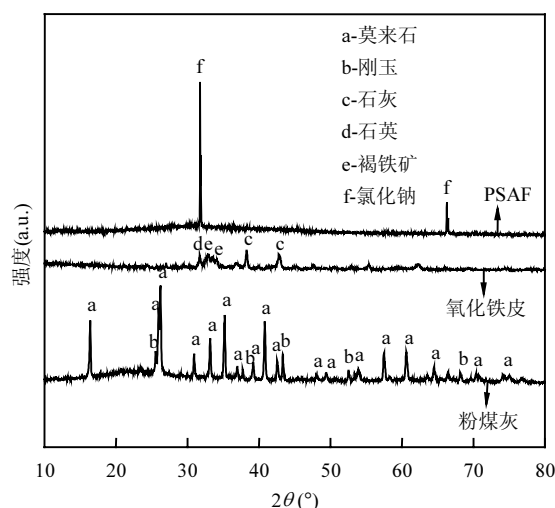


图 3 聚硅酸铝铁混凝剂 XRD 谱图

Fig.3 XRD profiles of PSAF coagulant

2.4 聚合硅酸铝铁的红外光谱图

从图 4 红外测试结果可以看出, 粉煤灰原灰在 1087cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的弯曲振动, 在 785cm^{-1} 处和 580cm^{-1} 处的吸收峰分别是 $\text{Al}-\text{O}$ 的弯曲振动和

$\text{Fe}-\text{O}$ 的伸缩振动峰。

PASC 中间体及加铁聚合后的 PSAF 混凝剂样品在其 3363cm^{-1} 附近为 $-\text{OH}$ 伸缩振动吸收峰, 且 PSAF 中显示此峰出峰范围较 PASC 中间体中要宽, 说明有不同的原子与 $-\text{OH}$ 相连, 推测可能存在 $\text{Al}-\text{OH}$ 、 $\text{Fe}-\text{OH}$ 、 $\text{H}-\text{OH}$ 等键, 且这些大量的羟基之间形成叠加效应; 1637cm^{-1} 为样品内吸附水、配位水以及结晶水的 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 弯曲振动吸收; 1143cm^{-1} 附近的峰为 $\text{Fe}-\text{OH}-\text{Fe}$ 、 $\text{Al}-\text{OH}-\text{Al}$ 的伸缩振动吸收峰, 可归属为分子表面金属 $-\text{OH}$ 的弯曲振动, 这是由于 $\text{Fe}-\text{OH}-\text{Fe}$ 、 $\text{Al}-\text{OH}-\text{Al}$ 所在位置的振动波数比 $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ 或 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 要高而引起的, 此处也可能含有 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 、 $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 键存在^[25]; 另外在 950cm^{-1} 处也存在 $\text{Si}-\text{O}-\text{Fe}$ 伸缩振动峰。原粉煤灰中 785cm^{-1} 处和 580cm^{-1} 处的吸收峰在 PASC 中间体及 PSAF 成品中已基本消失。由此可见, PSAF 中聚硅酸与铝、铁离子之间存在着成键作用, 具体表现为 $\text{Al}-\text{OH}$ 、 $\text{Fe}-\text{OH}$ 、 $\text{Si}-\text{OH}$ 、 $\text{H}-\text{OH}$ 等多羟基聚合物之间的非离子键合, 同时也表明了 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 和聚硅酸间非简单的混合物, 而是三者间通过络合作用形成的无定形共聚物^[7,22,26]。

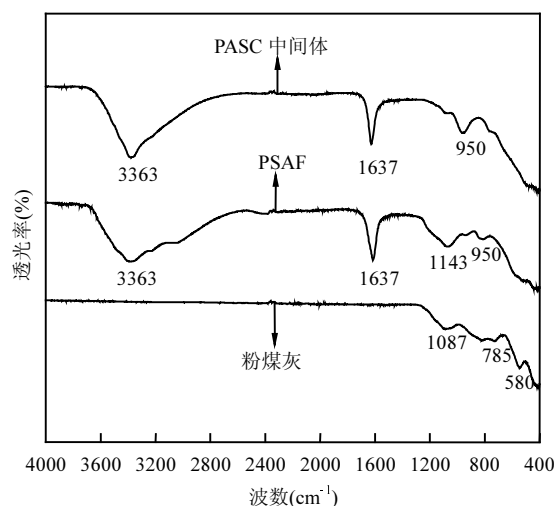


图 4 聚硅酸铝铁混凝剂红外光谱图

Fig.4 FT-IR spectrum of PSAF coagulant

2.5 聚合硅酸铝铁 TEM 镜下分析

用透射电镜观察聚硅酸铝铁混凝剂的微观表面形貌如图 5 所示。图 5(a)显示 PSAF 聚集度较强, 呈簇团状分布, 且具有丰富的空间网状结构^[27], 这是由于粒径为纳米级别的聚合物比表面积大、表面能

也高,会自发团聚成一个集合体.空间网状结构里面包含着大量的由聚硅酸与 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 离子之间聚集形成的具有很多枝杈状长链物质,这也表明了 PSAF 合成过程中,铝、铁及其水解形态和聚硅酸之间存在某种键和作用,使合成物质的分子链、聚合度不断延伸^[6,27].正是由于这些聚集度和枝化度都较高且交联紧密的立体网状结构,才赋予了产品较强的架桥能力,易于网捕吸附水中的胶体和细小悬浮颗粒物^[24].

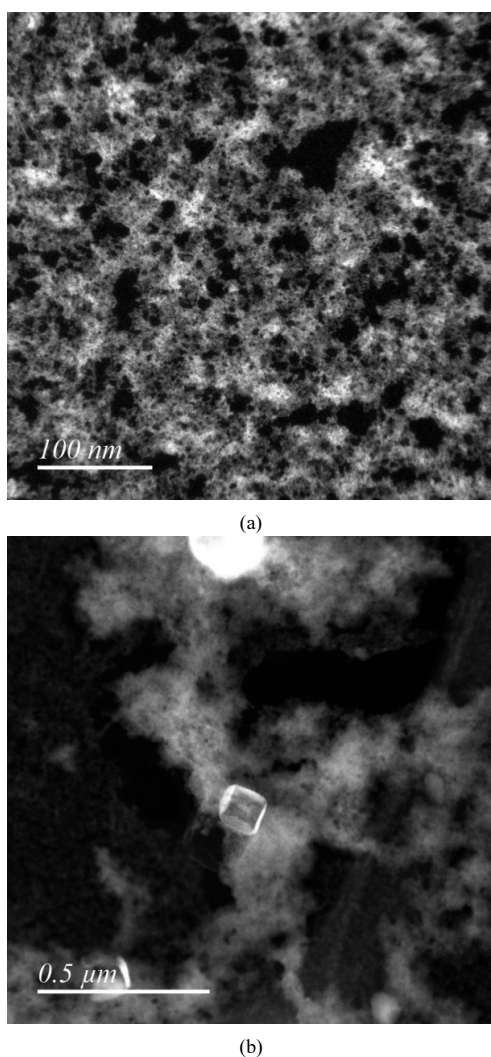


图 5 聚硅酸铝铁混凝剂的 TEM 图
Fig.5 TEM micrograph of PSAF coagulant

另外,由图 5(b)可见,有部分光亮且结晶完整规则的四方体,结合图 6 能谱分析可知其成分为 NaCl ,这与前述聚硅酸铝铁的 XRD 分析结果相一致.图 6 中还可看出除 Na 、 Cl 元素以外,PSAF 混凝剂主要化学成分为 Si 、 Al 、 Fe 、 O ,还含有少部分 Ca 、 P ,

这小部分元素是由废弃物浸出过程中自然掺杂所致^[28].

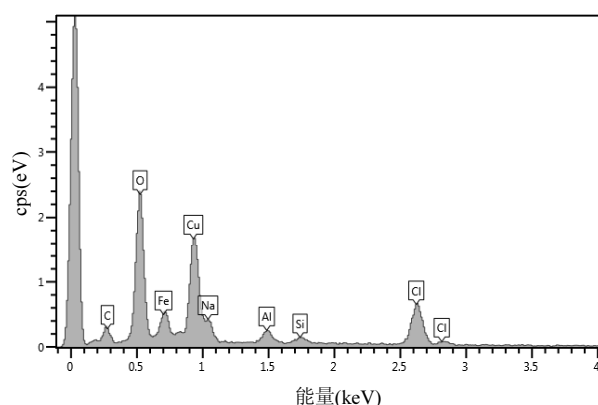


图 6 聚硅酸铝铁混凝剂 EDS 谱图
Fig.6 EDS spectrum of PSAF coagulant

2.6 聚合硅酸铝铁 TG-DSC 分析

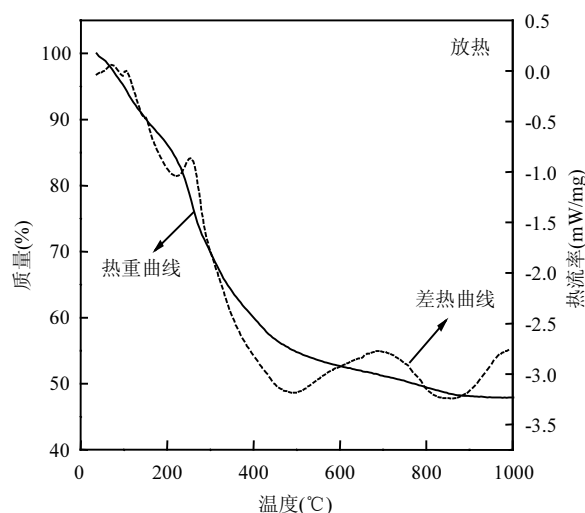


图 7 聚硅酸铝铁混凝剂 TG-DSC 曲线图
Fig.7 TG-DSC curves of PSAF coagulant

图 7 为聚硅酸铝铁的热重差示扫描量热曲线图,由 TG 图可得出,样品在升温到 400°C 的过程中持续不断吸热发生反应而失重,此过程失重超过 40%.此温度区间对应的 DSC 曲线图显示的吸热峰个数多、范围宽且峰强度也较强,这主要是因为 PSAF 样品在此温度区间,失去了含有大量羟基,包括样品所含的吸附水和配位水、面羟基和聚合过程形成的内羟基,继续升温到 1000°C ,TG 曲线相对较为平缓,此过程失重大约占 10%,这主要是因为 $400\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 过程中,PSAF 混凝剂中主要化学键 Si-O-Al 、 Si-O-Fe 等发生断裂造成.该温度区间也对应 DSC 曲线中

700℃出现的较强吸热峰,说明聚合物在高温下被破坏.最终产品的残余质量接近 50%,表明样品具有较好的稳定性,对 PSAF 制备过程有一定的工业指导意义^[29-30].

2.7 产品指标检测

对自制 PSAF 混凝剂产品相关性能指标进行测试,结果如表 4 所示.

表 4 聚硅酸铝铁混凝剂指标测试

Table 4 Indexes of the polysilicate aluminum ferric coagulant

密度 (g/cm ³)	粒度 (nm)	粘度 (mPa·s)	pH 值	外观	水不溶物 (%)
1.51	207	38.10	3	浅黄色	0.33
有效成分 (%)	汞 (%)	铬 (%)	镉 (%)	砷 (%)	铅 (%)
67	<10 ⁻⁵	<10 ⁻⁴	5×10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	5×10 ⁻⁴

由于现有聚硅酸铝铁暂无国家标准,仅有个别企业标准.现已出台无机高分子絮凝剂聚合氯化铝(PAC)及聚合硫酸铁(PFS)相关国家标准^[31-33].这里综合现有标准和前人研究相关文献^[7]来衡量所制备的聚硅酸铝铁的产品性能,比较得出,自制聚硅酸铝铁混凝剂密度和粘度相对前人的研究均稍高,颜色也较之前的更深,但影响不大.另外,自制产品的有效成分(硅铝铁)含量更为合理、水不溶物占比也相对较少、重金属汞铬镉砷铅等均在国标范围内.

3 结论

3.1 PSAF 制备过程响应面优化模型相关系数为 0.9956,表明实验误差小,拟合结果较好.优化后各工艺参数为:碱化度 0.5, $n\text{Al}:n\text{Fe}$ 1.38,聚合温度 39.2℃,聚合时间 1.36h,此时透光率预测值为 90.24%;5 次验证实验平均值为 89.16%,相对误差 1.2%<5%,表明 RSM 优化模型可靠.

3.2 产品表征测试结果得出 PSAF 是经过聚合反应后形成的新的高聚集度和枝化度无定形物,聚硅酸与 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 之间存在 Si-O-Al、Si-O-Fe 等非离子键羟基桥联作用,产品形貌呈现簇团状,具有丰富的空间网状结构,另可见部分规则四方体.TG-DSC 分析得出混凝剂最终残重近 50%,产品稳定性较好.

参考文献:

- [1] 孙 坚,耿春雷,张作泰,等.工业固体废弃物资源综合利用技术现状[J]. 材料导报, 2012,26(6):105-109.
- [2] 李景云.钢铁企业含铁废弃物资源化利用的探讨 [J]. 中国钢铁业, 2013,4:15-18.
- [3] 刘晓风,孙 彬,王建明,等.热轧时钢铁材料高温氧化铁皮的研究进展 [J]. 热加工工艺, 2018,47(1):10-14.
- [4] 张开仕,曾凤春.利用工业废弃物制备聚合硫酸铁铝硅混凝剂 [J]. 化工学报, 2008,59(9):2361-2365.
- [5] 王润楠,张 浩,连丽丽,等.聚硅酸铝镁-羧甲基纤维素钠复合絮凝剂的制备及应用 [J]. 精细化工, 2017,34(9):1044-1050.
- [6] 张开仕,曾凤春,谭 超,等.聚合硅酸硫酸铁铝硅混凝剂的制备表征与混凝性能 [J]. 化工学报, 2013,64(8):3070-3075.
- [7] 张 琼,李国斌,苏 毅,等.复合聚硅酸铝铁絮凝剂的形貌结构及性能研究 [J]. 非金属矿, 2015,38(1):1-4.
- [8] 刘德永,陈 星,赵慧茹,等.聚硅酸铝铁絮凝剂的制备及对含 Cd^{2+} 废水处理研究 [J]. 非金属矿, 2012,35(5):72-75.
- [9] 王志科,王 刚,徐 敏,等.响应面法优化制备二巯代羧基化胺甲基聚丙烯酰胺 [J]. 中国环境科学, 2017,37(6):2114-2121.
- [10] 韩 雪,姜大伟,连丽丽,等.PSAZ-CTS 的制备及对松花江水的絮凝效果 [J]. 精细化工, 2015,32(9):1027-1031.
- [11] 杜凤龄,王 刚,徐 敏,等.新型高分子螯合-絮凝剂制备条件的响应面法优化 [J]. 中国环境科学, 2015,35(4):1116-1122.
- [12] 曾玉彬,黄 锋,刘世海,等.新型絮凝剂聚硅酸硫酸锌的结构特征 [J]. 化工进展, 2007,26(6):845-877.
- [13] 熊丽丽,高 丽,秦冬玲,等.PSAF-PD 絮凝剂的研制及在造纸废水中的应用 [J]. 现代化工, 2016,36(9):104-108.
- [14] 廖素凤,陈剑雄,黄志伟,等.响应曲面分析法优化葡萄籽原花青素提取工艺的研究 [J]. 热带作物学报, 2011,32(3):554-559.
- [15] 张少朋,陈玉保,赵永彦,等.响应面法优化 $\text{Pd}/\text{H}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化小桐子油一步加氢工艺 [J]. 化工进展, 2017,36(2):513-518.
- [16] 徐向宏,何明珠.试验设计与 Design-Expert,SPSS 应用 [M]. 北京:科学出版社, 2010:146-160.
- [17] 邢 奕,王志强,洪 晨,等.基于 RSM 模型对污泥联合调理的参数优化 [J]. 中国环境科学, 2014,34(11):2866-2873.
- [18] 刘 静,苏秀霞,崔 明.响应面优化 β -环糊精对工业骨胶的除臭工艺 [J]. 化工进展, 2017,36(7):2615-2620.
- [19] 王 鹏,魏德洲.响应曲面法优化氨法焙烧后粉煤灰除铁工艺 [J]. 东北大学学报(自然科学版), 2014,35(11):1617-1621.
- [20] 唐 海,冯 玲,颜酉斌,等.粉煤灰制备聚硅酸铝铁的结构特征与混凝机理 [J]. 高校化学工程学报, 2013,27(6):1045-1050.
- [21] Haiping Yuan, Nanwen Zhu, Lijie Song. Conditioning of sewage sludge with electrolysis: Effectiveness and optimizing study to improve dewaterability [J]. Bioresource Technology, 2010,101:4285-4290.
- [22] 晏井春,闫永胜,朱富坤,等.纳米聚硅氯化铝复合絮凝剂的制备、表征与应用研究 [J]. 净水技术, 2008,27(2):57-61.
- [23] 范剑明,吉仁塔布,李诚诚,等.聚硅酸铝铁絮凝剂的制备及其性能研究 [J]. 矿产保护与利用, 2012,4:37-40.
- [24] 刘智安,王 娜,刘启旺,等.不同 $\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ 比复合阳离子絮凝剂聚合硫酸铝铁的合成及性能研究 [J]. 中国电机工程学报, 2011,31(5):90-95.
- [25] Sun Tong, Sun Chunhua, Zhu Guoli, et al. Preparation and coagulation

- performance of poly-ferric-aluminum-silicate-sulfate from fly ash [J]. Desalination, 2011,268:270-275.
- [26] 方月梅,赵旭德,张晓玲.复合絮凝剂聚硅酸铝铁的形貌结构及性能研究 [J]. 工业安全与环保, 2007,33(10):22-24.
- [27] 付 英,高宝玉.聚硅酸铁对溶解性有机物与浊度的去除 [J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2010,34(1):134-138.
- [28] HE Lili, XU Xinyang. Polymeric Aluminum Ferric Chloride Calcium Composite Flocculant: Preparation, Characteristics and Coagulation Performance [C]//International Conference on Frontiers of Environment, Energy and Bioscience, 2013:734-740.
- [29] 李桂菊,王子曦,王 昶,等.利用废渣制备无机高分子絮凝剂及其应用研究 [J]. 中国造纸, 2007,26(8):28-31.
- [30] 谢武明,马峡珍,李 俊,等.酸浸赤泥制备含碳聚硅酸铝铁絮凝剂及其污泥脱水性能研究 [J]. 环境科学学报, 2017,37(9):3464-3470.
- [31] GB/T 22627-2014 水处理剂,聚氯化铝 [S].
- [32] GB 14591-2006 水处理剂,聚合硫酸铁 [S].
- [33] Q/SSHB 1101-2016 聚合硅酸铝铁 [S].
- 作者简介:** 劳德平(1988-),男,湖北孝感人,北京科技大学博士研究生,研究方向为工业固体废弃物综合利用.发表论文 5 篇.

《中国环境科学》获评“2014 中国最具国际影响力学术期刊”

2014 年 12 月,中国环境科学学会主办的《中国环境科学》被评为“2014 中国最具国际影响力学术期刊”。

“中国最具国际影响力学术期刊”是《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司、清华大学图书馆、中国学术国际评价研究中心对我国 5600 余种中外文学术期刊,根据总被引频次、影响因子、被引半衰期等计算出的国际影响力综合评价指标 CI 进行排序,遴选出的排名前 5%的期刊.获评“中国最具国际影响力学术期刊”的科技类期刊共 175 种。

自 2012 年开始此项评选以来,《中国环境科学》已连续 3 年获此殊荣。

《中国环境科学》编辑部