

铁盐类无机有机复合絮凝剂的水解特性及脱色效能^{*}

王 燕 高宝玉^{**} 岳钦艳 魏锦程 周维芝

(山东大学环境科学与工程学院, 济南, 250100)

摘 要 研究氯化铁(FeCl_3)-二甲基二烯丙基氯化铵均聚物(PDMAAC)和聚合氯化铁(PFC)-二甲基二烯丙基氯化铵均聚物(PDMAAC)复合絮凝剂的水解历程、水解产物的特性和电荷特性, 考察絮凝剂的水解对脱色效果的影响. 结果表明, 复合絮凝剂与 FeCl_3 和 PFC 相比, 具有水解速度快, 水解稳定期长, 表面电荷高, pH 适用范围广的特点.

关键词 二甲基二烯丙基氯化铵均聚物, 水解, 脱色.

铁盐絮凝剂以其絮体密实、沉降快、效果好、无毒等优点, 成为近年来水处理剂研究的热点. 但是铁盐絮凝剂存在水解不稳定的问题, 并且与有机高分子絮凝剂相比, 适用范围及净水效果还存在一定的差距^[1]. 在铁盐体系中引入阳离子聚合物, 可以提高铁盐絮凝剂的电中和作用, 从而提高其絮凝能力^[2]. 因此, 研究铁盐类无机有机复合絮凝剂的水解特性是铁盐复合絮凝剂的理论基础.

本文以氯化铁(FeCl_3)-二甲基二烯丙基氯化铵均聚物(PDMAAC)和聚合氯化铁(PFC)-二甲基二烯丙基氯化铵均聚物(PDMAAC)复合絮凝剂, 研究复合絮凝剂的水解历程、水解产物的特性及电荷特性, 并与 FeCl_3 和 PFC 水解产物进行比较, 考察絮凝剂的水解对脱色的效果.

1 实验部分

1.1 FeCl_3 -PDMAAC 和 PFC-PDMAAC 的制备

取一定量的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 固体溶于烧杯中, 搅拌下加入 Na_2CO_3 粉末至预定的碱化度 ($B = 1.0$), 反应完毕后加入稳定剂 Na_2HPO_4 , 制备聚合氯化铝 (PFC) 溶液^[3]. 分别向 FeCl_3 和 PFC 溶液中加入一定量的 PDMAAC^[4], 搅拌, 制备 FeCl_3 -PDMAAC 和 PFC-PDMAAC. 产品的有效浓度 (以 Fe 质量百分含量计) 约为 7%, 产品稳定性好, 长期贮存不出现浑浊现象.

1.2 PFC-PDMAAC 混凝效果实验

采用浓度为 $100\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的活性深蓝染料液, 以排除实际废水中其它组分对脱色效果的干扰. 在其最大吸收波长 593nm 下测得其吸光度为 1.623. 于快速搅拌下 ($120\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$) 向 500ml 模拟水样中加入一定量的絮凝剂 (以 Fe 计), 快搅 3min 后转入慢搅 ($40\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$) 12min, 静置沉降 12min 后, 取上清液测定其吸光度.

2 结果与讨论

2.1 pH 值对絮凝剂水解产物的影响

不同 pH 条件下, 将 FeCl_3 -PDMAAC 和 PFC-PDMAAC 水解产物的水解特性与 FeCl_3 和 PFC 加以比较, 结果如图 1 所示 (图 1 中 $d_{(0.5)}$ 表示絮凝剂水解产物的粒度, Zeta 电位表示絮凝剂水解产物表面电荷). 由图 1 可见, 铁盐类絮凝剂的水解过程大致可分为 4 阶段:

第一阶段为水解生长期, 在此阶段絮凝剂水解产物的粒度随着 pH 值的增大而增大, FeCl_3 与 FeCl_3 -PDMAAC 均存在水解生长期, 但 FeCl_3 -PDMAAC 的生长期要比 FeCl_3 短, 而 PFC 与 PFC-PDM-

2005 年 10 月 24 日收稿.

^{*} 国家自然科学基金 (50578089) 及山东省自然科学基金. ^{**} 联系人, 电话: 0531-8364832 E-mail Bygao@sdu.edu.cn

DAAC无此阶段. 这是由于 PFC是 Fe() 的预水解产物, 由一系列 Fe() 水解聚合物组成^[5], 虽然其投入水体后, 可以与 OH^- 发生水解反应, 但水解反应生成产物还不足以引起体系表征粒度的大幅变化, 所以 PFC与 PFC-PDMDAAC缺少水解生长期. 而 PDMDAAC的加入缩短了 Fe() 的水解生长期, 其原因是 PDMDAAC为季铵盐类物质, 与水体的 OH^- 也发生反应, 这种与 Fe() 竞争羟基的作用导致水解生长期的缩短.

第二阶段为水解稳定期, 此时絮凝剂水解产物处于稳定阶段. 研究发现, FeCl_3 水解产物基本没有稳定阶段, 而 PFC、 FeCl_3 -PDMDAAC和 PFC-PDMDAAC的水解产物均在较宽的 pH 范围内保持稳定, 特别是 PFC-PDMDAAC.

第三阶段为急剧水解期, 此时极小的 pH 变化, 就可使絮凝剂水解产生 Fe(OH)_3 沉淀. 在此阶段絮凝剂的粒度急剧减小, 但 Zeta电位仍为正值, 因此, 絮凝剂虽然吸附架桥及网捕作用减弱, 但仍然具有很强的电中和能力.

第四阶段为电荷反转期, 絮凝剂水解成为 Fe(OH)_3 沉淀后, 粒度随 pH 变化很小, 但表面电荷将在此时发生转变, 由正电荷变为负电荷, 这时絮凝剂失去电中和作用. 从图 1 还可以看出, 有机阳离子 PDMDAAC的加入使得铁盐絮凝剂水解稳定期加长, 急剧水解期的水解速度变小. 这就表示复合絮凝剂与 FeCl_3 和 PFC相比, 水解更加稳定. 水解稳定性正是决定铁盐絮凝剂有效性的重要因素, 因此, 仅从水解产物特性来看, PDMDAAC的引入增强了铁盐絮凝剂的絮凝能力.

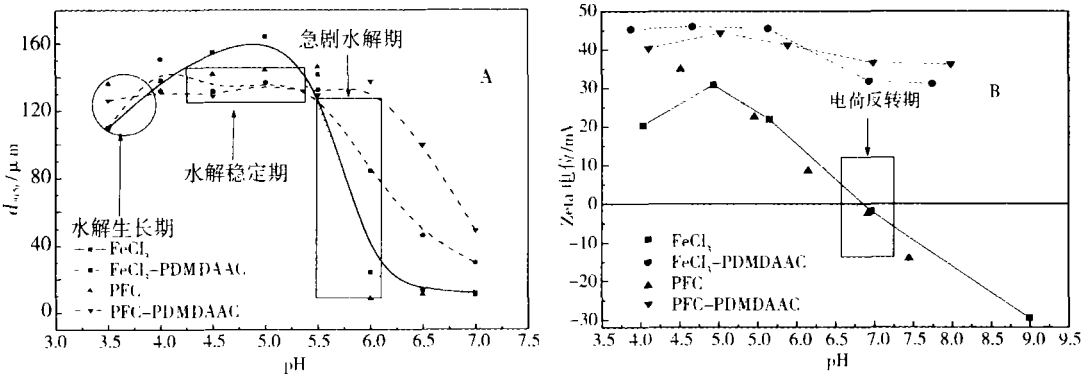


图 1 pH 值对絮凝剂水解产物的影响

Fig 1 The effect of pH on the hydrolysate of flocculants

同时在研究的水解 pH 范围内, 由于 PDMDAAC为高正电荷, 所以复合絮凝剂的 Zeta电位高于 FeCl_3 , PFC和 PFC-PDMDAAC的 Zeta电位最高, 其次为 FeCl_3 -PDMDAAC. 而且 PFC和 FeCl_3 在 pH 6.5左右出现了电荷反转期, 复合絮凝剂在研究 pH 范围内均未出现电荷的反转, 这也许就是高 pH 值下复合絮凝剂的处理效果高于 PFC和 FeCl_3 的原因.

2.2 铁盐类复合絮凝剂水解动力曲线

复合絮凝剂的水解动力曲线与 FeCl_3 和 PFC的水解动力曲线相对比结果见图 2. 絮凝剂投加到水体后, 与水体中的 OH^- 发生水解聚合反应, 破坏原有体系中 Fe() 各形态的平衡, 使 Fe() 水解为高聚物, 从而导致 $d_{(0.5)}$ 随着水解时间的延长而增大, 但水解一段时间后, 由于水体中的 OH^- 减少, Fe() 水解产物增多, 体系中 Fe() 各形态又再次达到新水解平衡, 此时 $d_{(0.5)}$ 大小保持稳定.

水解动力曲线主要表示水解过程的 3 个方面: 水解速度 (以 $V_{\text{水解}}$ 表示)、水解产物粒度 (以 $d_{(0.5)}^{\text{水解后}}$ 表示)、水解程度 (以 $\Delta d_{(0.5)}$ 表示). 水解速度按方程 (1) 计算得出:

$$V_{\text{水解}} = \Delta d_{(0.5)} / \Delta t \tag{1}$$

水解产物粒度按方程 (2) 计算得出:

$$d_{(0.5)}^{\text{水解后}} = \sum_{i=1}^N (d_{(0.5)i} \cdot t_i) / \sum_{i=1}^N t_i \tag{2}$$

方程 (1) 中数值取自水解生长区域, 而方程 (2) 中数值取自水解稳定区域.

水解程度按方程 (3) 计算得出:

$$\Delta d_{(0.5)} = d_{(0.5)}^{\text{水解后}} - d_{(0.5)}^{\text{水解前}} \tag{3}$$

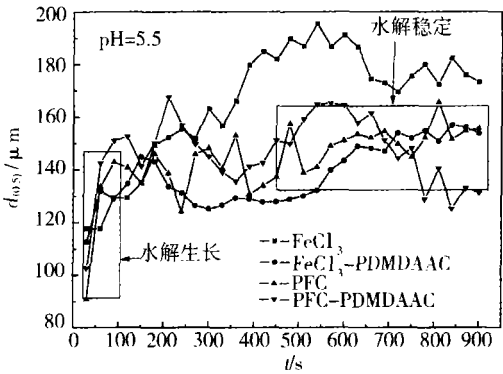


图 2 铁盐类絮凝剂水解动力曲线

Fig 2 The dynamical curves of Fe() flocculants

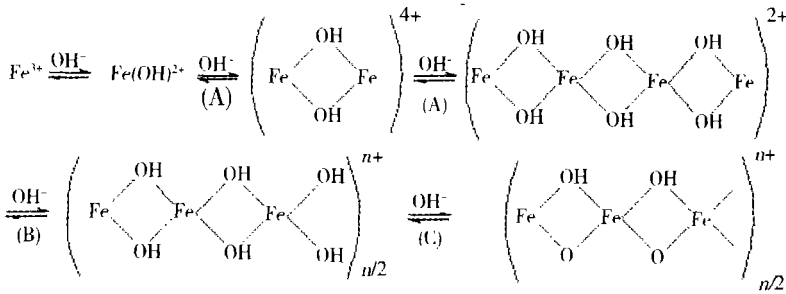
从水解产物粒度和水解程度看, FeCl₃-PDMAAC 与 PFC 和 PFC-PDMAAC 相差不大, 可以认为其水解后产物基本一致, 只有 FeCl₃的水解产物粒度较大; FeCl₃和 FeCl₃-PDMAAC 的水解速度要远小于 PFC 和 PFC-PDMAAC; 此外, 对比 FeCl₃与 FeCl₃-PDMAAC 以及 PFC 与 PFC-PDMAAC, 可以看出 PDMAAC 的加入增大了絮凝剂的水解速度, 但导致水解平衡后粒度和水解程度减小 (表 1)。

表 1 铁盐类絮凝剂水解参数

Table 1 The dynamical index of Fe() flocculants

	FeCl ₃	FeCl ₃ -PDMAAC	PFC	PFC-PDMAAC
$V_{\text{水解}} / \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	0.19	0.22	0.87	0.96
$d_{0.5}^{\text{水解后}} / \mu\text{m}$	177.6	151.4	153.2	144.2
$\Delta d_{0.5} / \mu\text{m}$	60.6	48.3	54.5	43.9

这些现象与 Fe()在水解-聚合过程中形态转化密切相关。Fe()水解-聚合过程如下^[6]:



水解、聚合过程可以分为 3 个步骤^[6]: (A) Fe³⁺ 水解生成单体、二聚体与三聚体, 此步骤为快速反应; (B) 低聚物与小型高分子的生成; (C) 高聚物的生成, 此步骤为慢速反应。FeCl₃的水解经历了 (A), (B), (C) 三个步骤, 其中由于 (A) 步骤反应速度过快, 而且所生成的单体、二聚体与三聚体溶于水, 所以本文所测的 FeCl₃的水解动力曲线为 (B)、(C) 两步骤; PFC 是 FeCl₃的强制水解产物, 是由 Fe()的二聚体、三聚体、低聚物以及高聚物共同构成, 由 Fe()水解聚合过程可以看出, Fe()低聚物与高聚物之间的转化依赖于两者的浓度以及 OH⁻ 的浓度, 由于 PFC 本身含有一定浓度的 Fe()的高聚物, 而且 (C) 步骤为慢速反应步骤, 与 (B) 步骤相比, 对 OH⁻ 缺少竞争能力。

本文所测 PFC 水解应仅为 (B) 步骤, 此步骤反应速度高于 (C), 故 FeCl₃和 FeCl₃-PDMAAC 的水解速度远小于 PFC 和 PFC-PDMAAC。另外, Fe()水解-聚合过程还与水体中 OH⁻ 浓度有关, PDMAAC 为季铵盐聚合物, 其分子上缺电子的吡咯环基团可吸引羟基上的电子, 并与之发生反应, 减少水体中的 OH⁻, 这使 FeCl₃和 PFC 的水解达到平衡所需的时间变短, Fe()高聚物所占比例减少, 从

而表现出絮凝剂的水解速度变大, 水解平衡后粒度和水解程度减小.

2.3 铁盐絮凝剂水解对絮凝剂脱色效果的影响

用 FeCl_3 , FeCl_3 -PDMDAAC, PFC 和 PFC-PDMDAAC 处理不同 pH 值的模拟染料废水, 其结果见图 3. 从图 3 可以看出, FeCl_3 , FeCl_3 -PDMDAAC, PFC 和 PFC-PDMDAAC 均可以达到良好的处理效果. 但是 FeCl_3 和 PFC 的脱色效果存在最佳 pH 值范围, 当模拟水样的 pH 值过大或过小时, 其处理效果变差. 而 FeCl_3 -PDMDAAC 和 PFC-PDMDAAC 的脱色效果随 pH 值的变化差别不大, 但 pH 值大于 6 时, 脱色效果最好.

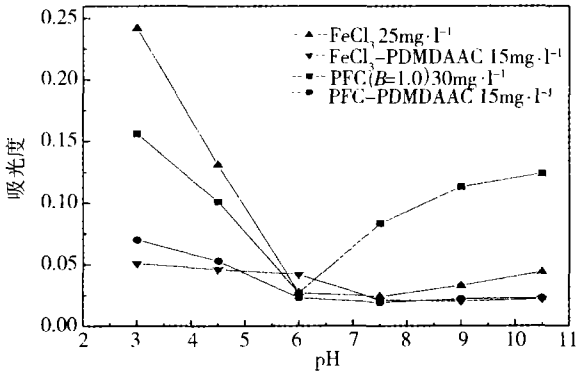


图 3 铁盐类絮凝剂的脱色效果

Fig 1 The color removal efficiency of $\text{Fe}(\text{---})$ flocculants

综上所述, 絮凝剂投加到水样中后, 将发生两种反应: 一种为使水体中污染物脱稳并加以分离的反应, 另一种为絮凝剂自身的水解反应. 这两种反应同时存在并相互制约. 当水体为酸性条件时, FeCl_3 , FeCl_3 -PDMDAAC, PFC 和 PFC-PDMDAAC 的水解产物粒度基本一致, 并且其表面电荷均为高正电荷 (见图 1 和图 2), 从水解产物上看, FeCl_3 , FeCl_3 -PDMDAAC, PFC 和 PFC-PDMDAAC 的电中和能力及架桥能力相差不大, 但此时 FeCl_3 和 PFC 的絮凝效果差 (图 3). 这种絮凝效果与水解产物性质不一致的现象是因为水体的 pH 值过低时, OH^- 与污染物颗粒相比过少, OH^- 与 $\text{Fe}(\text{---})$ 接触机会远远小于污染物颗粒, 从而导致 FeCl_3 和 PFC 尚未与 OH^- 结合形成高正电荷水解物, 即与污染物颗粒相作用, 因此, 絮凝效果较差, 但随着 pH 值的增高, 水体中的 OH^- 增多, 从而增大了与 FeCl_3 和 PFC 相结合的机会, 此时絮凝剂水解速度加快, FeCl_3 和 PFC 的水解产物含量增高, 絮凝效果变好. 而 PDMDAAC 本身为有机絮凝剂, 具有良好的脱色效果^[7], 而且 PDMDAAC 的加入提高了 FeCl_3 和 PFC 的水解速度 (见表 1), 所以, FeCl_3 -PDMDAAC 和 PFC-PDMDAAC 能够在较低的 pH 值下形成水解产物, 并且 FeCl_3 -PDMDAAC 和 PFC-PDMDAAC 的表面电荷较 FeCl_3 和 PFC 高, 故在酸性条件下, 复合絮凝剂的电中和能力及架桥能力较 FeCl_3 和 PFC 强, 表现出良好的脱色效果.

当 pH 值持续增大, FeCl_3 和 PFC 进入急剧水解期, 此时 FeCl_3 和 PFC 失去架桥能力, 并且 pH 值进一步增大, PFC 和 FeCl_3 进入电荷反转期, 此时 PFC 和 FeCl_3 就失去了电中和能力, 所以, 在高 pH 值下 FeCl_3 和 PFC 的絮凝效果也变差. 而此时的复合絮凝剂, 由于 PDMDAAC 与游离羟基也发生反应, 其水解稳定性强, 表面电荷高, 所以在碱性条件下, FeCl_3 -PDMDAAC 和 PFC-PDMDAAC 仍然具有良好的絮凝效果.

3 结论

PDMDAAC 与 FeCl_3 和 PFC 复配后, 复合铁盐絮凝剂的水解速度增大, 水解产物粒度和水解程度减小, 并且复合铁盐絮凝剂的水解稳定期增长, 水解产物的表面电荷增高, 这使得 FeCl_3 -PDMDAAC 和 PFC-PDMDAAC 能够在较宽的 pH 值下形成具有强架桥作用的水解产物, 此水解产物具有较高正电荷, 最终表现为 FeCl_3 -PDMDAAC 和 PFC-PDMDAAC 在较宽的 pH 范围内, 具有良好的絮凝效果.

参 考 文 献

[1] 汤鸿霄, 无机高分子复合絮凝剂的研制趋向 [J]. 中国给水排水, 1999, 15 (2) : 1—4
[2] 周春琼, 邓先和, 刘海敏, 无机有机高分子复合絮凝剂研究与应用 [J]. 化工进展, 2004, 23 (12) : 1277—1283
[3] 苗晶, 岳钦艳, 高宝玉, 高浓聚合氯化铁混凝剂的制备及其混凝效果研究 [J]. 工业水处理, 2002, 22 (8) : 22—25
[4] 赵华章, 岳钦艳, 高宝玉等, 阳离子型高分子絮凝剂 PDMDAAC 与 P(DMDAAC-AM) 的合成及分析 [J]. 精细化工, 2001, 18 (11) : 645—648
[5] Cheng W P, Comparison of Hydrolysis/Coagulation Behavior of Polymeric and Monomeric Iron Coagulants in Humic Acid Solution [J]. *Chemosphere*, 2002, 47: 963—969
[6] Dousma J, De Bruijn P L, Hydrolysis-Precipitation of Iron Solutions—Model for Hydrolysis and Precipitation from Fe() Nitrate Solutions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1976, 56: 527—539
[7] 赵华章, 栾兆坤, 岳钦艳等, PDMDAAC 系列絮凝剂的脱色性能研究 [J]. 环境化学, 2002, 21 (2) : 149—154

HYDROLYSATE OF COMPOSITE FLOCCULANT PREPARED FROM
Fe() INORGANIC FLOCCULANTS AND ORGANIC FLOCCULANTS

WANG Yan GAO Bao-yu YUE Qin-yan WEI Jin-cheng ZHOU Wei-zhi
(School of Environmental Science and Engineering Shandong University, Jinan, 250100 China)

ABSTRACT

The composite flocculant ferric-trichloride (FeCl₃)-polydimethylallyl ammonium chloride(PDMDAAC), and composite flocculant polyferric(PFC)-polydimethylallyl ammonium chloride(PDMDAAC) were studied by particle characterization systems and electrophoretic mobility method respectively. And the effect of coagulate hydrolyze on color removal was also preliminarily examined by Jar test. The results show that the composite flocculants hydrolyzed in higher velocity and the hydrolysate of them were more stable and had higher Zeta potential than FeCl₃ and PFC, so composite flocculant can be used in wider pH range than FeCl₃ and PFC.

Keywords polydimethylallyl ammonium chloride (PDMDAAC), hydrolyze, color removal