

# 铝铁改性淀粉复合絮凝剂对甲基紫的絮凝机理<sup>\*</sup>

潘汉平 林亲铁<sup>\*\*</sup> 黄浩平 刘国光 宾丽英

(广东工业大学环境科学与工程学院, 广州, 510006)

**摘 要** 以模拟甲基紫染料废水为处理对象,通过测定絮凝  $R$  值、Zeta 电位、脱色率与  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率,研究了自配铝铁改性淀粉复合絮凝剂(CAFS)的絮凝特性,初步探讨了其絮凝机理.结果表明,该复合絮凝剂为阳离子型高分子絮凝剂,絮凝初期作用机理趋于“吸附电中和”,絮凝后期作用机理以“絮凝架桥”和“卷扫网捕”为主,絮凝性能受 pH 值影响显著.在  $\text{pH} = 11.0$ ,投加量为  $0.330 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,甲基紫处理效果最优, $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率达 41.0%,色度去除率高达 98.0%,其絮体形态密实、含水率低.

**关键词** 改性淀粉, 吸附电中和, 架桥, Ratio 值.

复合絮凝剂的研发和应用已成为水处理研究的主要方向<sup>[1]</sup>.对于无机-有机复合絮凝剂的性能和效果的研究,主要是铝盐或铁盐无机絮凝剂、甲壳素<sup>[2]</sup>、聚丙烯酰胺(PAM)或改性淀粉<sup>[3]</sup>等有机高分子絮凝剂的复合产品.石宝友<sup>[4]</sup>等通过测定流动电流、Zeta 电位等研究了聚合氯化铝与不同类型有机高分子复合絮凝剂的电荷特性,分析了复合絮凝剂中有机高分子在凝聚过程中所起的作用.黄青<sup>[5]</sup>等研究发现聚合氯化铝-聚丙烯酰胺复合絮凝剂的水解产物带有更多正电荷并具分枝状长链结构,增强了电中和及吸附架桥作用.高宝玉<sup>[6-8]</sup>等系统研究了无机-有机复合高分子絮凝剂的组分间的相互作用,形态结构及转化规律等.到目前为止,对改性淀粉复合絮凝剂在水中的絮凝过程,尤其是对改性淀粉在水中絮凝过程的光学在线监测与控制的研究尚未见报到.

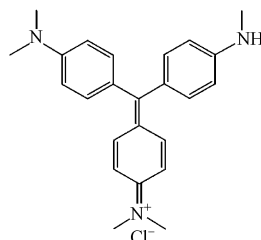
光电脉动检测仪(iPDA)能灵敏清晰地显示出溶液中悬浮物的絮凝分散状态或过程,其输出值 Ratio( $R$ )能间接反映悬浮液中颗粒的絮凝程度,并能评价悬浮液中平均颗粒(或絮体)粒径的相对大小,因此往往被作为悬浊液混凝的半定量指标<sup>[9]</sup>.近年来,iPDA 已被用于监测记录絮凝过程<sup>[10]</sup>.

本文制备了铝铁改性淀粉复合絮凝剂(CAFS),并以甲基紫 2B 染料模拟废水为处理对象,利用 iPDA 进行絮凝过程在线监测,通过  $R$  值、Zeta 电位、 $\text{COD}_{\text{Cr}}$  和色度的测定以及絮体形态的观察,研究了复合絮凝剂的絮凝特性,并对其絮凝机理进行了探讨.

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂及仪器

甲基紫 2B、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 、NaOH(天津市大茂化学试剂厂);玉米淀粉(长春大成玉米淀粉开发有限公司);98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (质量分数,广州化学试剂二厂),上述试剂均为分析纯级;PAM,分子量:900 万,工业纯级(广东恒业精细化工有限公司).甲基紫 2B 分子结构如下:



2011 年 11 月 16 日收稿.

<sup>\*</sup> 国家“十一五”水体污染控制与治理科技重大专项东江项目(2009ZX07211-005-03);广东省教育部产学研项目(2011B090400255, 2010B090400418);环保公益性行业科研专项(201109024);东莞市科技计划项目(200910814000295)资助.

<sup>\*\*</sup> 通讯联系人, Tel:13826421156; E-mail:qintlin@sina.com

CJJ-6S 型六联数显磁力搅拌器(江苏麦普龙仪器制造有限公司)、SHZ-88 水浴恒温振荡器(常州翔天实验仪器厂)、COD 自动分析仪(HACH-DR2800,美国)、Econovel-09iPDA(EcoNovel,韩国)、Nano-2S90 Zeta 电位分析仪(Malvern,英国)、倒置显微镜、UV752 型紫外可见分光光度计(上海佑科仪器仪表有限公司)、LGJ-12 冷冻干燥机(北京松源华兴科技发展有限公司)、pHS-3C 型酸度计(上海精科有限公司)。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 铝铁改性淀粉复合絮凝剂的制备

淀粉的改性:取 2.5 g 玉米淀粉溶解于去离子水中,在 55 ℃ 水浴中按 NaOH:淀粉(质量比)=1:10 缓慢匀速加入 NaOH 溶液磁力搅拌反应 1 h,得到 6% 改性淀粉溶液。

复合反应:采用稀硫酸预调节改性淀粉溶液 pH 值到 4.0,然后在改性淀粉溶液中依次加入 43.24 g  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  与 4.96 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,维持 pH 值为 3.0,55 ℃ 于恒温振荡器中反应 4 h,冷却得到复合絮凝剂。

冷冻干燥:将复合絮凝剂置于冷冻干燥机中预冻 9 h 后再抽真空(真空度为 11 Pa 至 13 Pa)开始冻干,24 h 后得到改性淀粉絮凝剂。

### 1.2.2 絮凝过程与絮体状态分析

#### (1) 模拟废水

以固体染料甲基紫 2B 为实验样品,用去离子水配制  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  甲基紫模拟染料废水,其化学需氧量为(Chemical Oxygen Demand,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ )为  $109 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,吸光度值为 7.735( $\lambda = 583 \text{ nm}$ )。

#### (2) 絮凝剂投加量对絮凝过程的影响

取 1 L 模拟废水,调节 pH 值至 11.0,分别投加不同量的复合絮凝剂,快速( $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ )搅拌 3 min,取样分析 Zeta 电位,再慢速( $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ )搅拌 10 min,取样分析 Zeta 电位,静置 30 min 后测定吸光度和  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ ,并由 iPDA 监测仪同步监测絮凝过程。

#### (3) pH 值对絮凝过程的影响

取 1 L 模拟废水,调节至不同 pH 值,根据第(2)步确定的最佳量投加复合絮凝剂,快速搅拌 3 min,取样分析 Zeta 电位,再慢速搅拌 10 min,取样分析 Zeta 电位,静置 30 min 后测定吸光度和  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ ,并由 iPDA 监测仪同步监测絮凝过程。

#### (4) 絮体形态特征观察

取 1 L 模拟废水,调节 pH 值至最佳值,投加最佳量的复合絮凝剂,快速搅拌 3 min,取样观察絮体形态结构,再慢速搅拌 10 min 后取样观察絮体形态结构,静置 20 min 后再取样观察絮体形态结构。

## 1.3 检测方法

### 1.3.1 悬浮物絮凝分散状态 iPDA 分析方法

在 iPDA 光电脉动检测仪上分析絮凝过程中甲基紫悬浮物的絮凝分散状态变化。iPDA 仪的进样橡胶软管直径 3 mm,软管流量为  $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,采样口固定在有效液面下 2 cm 处,采样液通过软管回流到反应器中。通过蠕动泵定量抽吸水样使曲线稳定后,在投加絮凝剂前 5 s 开启数据测定并记录,通过 iPDA 仪进行联机实时检测悬浮颗粒在聚集过程中波动并由输出端 R 值反映,静沉 10 min 后终止 R 值的测定,采样频率设为每次 2 s,总采样时间为 1385 s。

### 1.3.2 Zeta 电位测定及絮体形态特征观察

Zeta 电位测定:用移液管在液面下 3 cm 处吸取 10 mL 样,用 Nano-2S90 型 Zeta 电位分析仪测定颗粒 Zeta 电位。

絮体形态特征观察:用滴管取样于载玻片上,用倒置显微镜观察絮体形态结构并照相。

此外,采用 HACH-DR2800 自动分析仪测定  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  值;采用 pHS-3C 型酸度计测定溶液的 pH 值;采用 UV752 型紫外-可见分光光度计在波长为 583 nm 处测定吸光度,色度去除率为:

$$\text{脱色率}(\%) = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%$$

式中, $A_0$ 、 $A_t$ 分别为处理前后甲基紫溶液的吸光度。

1.4 实验再现性

Zeta 电位测定需做平行实验,每个样本测量 3 次求得平均值,平均标准偏差不超过 5%,絮凝实验数据测量重复 2 次求得平均值.

2 结果与讨论

2.1 絮凝剂投加量对絮凝性能的影响

在 pH = 11.0 时,絮凝剂投加量对  $R$  值、Zeta 电位和  $COD_{Cr}$  及色度的影响分别如图 1、图 2、图 3 所示.

由图 1 可以看出,在强碱性条件(pH = 11.0)下,不同絮凝剂投加量的  $R$  值均呈现出在絮凝剂投加后的短时间内迅速达到了最大值,并随着时间的延长, $R$  值基本维持一定时间的平衡值.这是因为甲基紫 2B 染料废水中含有大量的氨基<sup>[11]</sup>,在强碱条件下以分子形式存在,而铝铁改性淀粉复合絮凝剂中嫁接了铝基和铁基,属于阳离子型化合物.当絮凝剂投加到水溶液中时,一部分阳离子型复合絮凝剂中的铝和铁会进行水解,产生类似于双亲分子的络离子和多核络离子,这些络离子进入固液界面,吸附甲基紫胶粒,中和电位,从而使胶体脱稳,这种机理趋于“吸附电中和”作用<sup>[12-13]</sup>.而另一部分复合絮凝剂在强碱性条件下能提供大量的高分子疏水性氢氧化物聚合物,通过羟基桥联作用与胶体形成架桥絮凝体,这种键联吸附架桥作用能使两种分子紧密地结合在一起,两种作用交叉进行,形成了结构紧密、孔隙率较低、强度大的絮体颗粒<sup>[14]</sup>,表现为  $R$  值快速达到峰值.在短时间的较高(150 r·min<sup>-1</sup>)和较低(50 r·min<sup>-1</sup>)的剪切流场下,这种高密度的絮体结合、破碎与再结合达到了相对平衡<sup>[15]</sup>,从而表现出  $R$  值能随时间维持在较高的平衡值.当停止搅拌后,体积大的絮体开始迅速沉降,随着时间推移,水体中没被吸附架桥的细小胶体仍在慢慢下沉, $R$  值下降到另一平衡值.

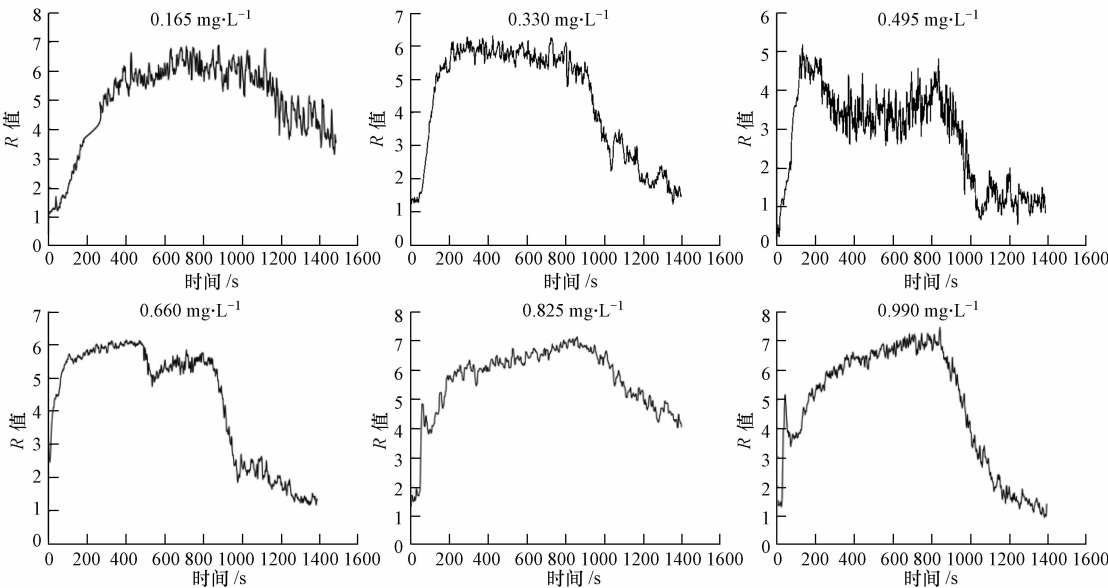


图 1 絮凝剂投加量对  $R$  值的影响 (pH = 11.0)  
Fig. 1 Relation between iPDA Ratio and flocculant dosage at pH 11.0

Zeta 电位反映了颗粒表面覆盖电荷的大小性质,为絮凝机理的探讨提供依据.图 2 表明了不同絮凝剂投加量对絮体 Zeta 电位的影响.随着絮凝剂投加量的增加,Zeta 电位也不断上升,并且在絮凝剂投加量为 0.660 mg·L<sup>-1</sup>时发生了电性的逆转;快速搅拌和慢速搅拌的 Zeta 电位变化规律基本一致.图 3 表明了絮凝剂投加量对于  $COD_{Cr}$  和色度去除效率的影响.随着絮凝剂投加量的增大, $COD$  去除率和脱色率均表现出先增大后减少的趋势,并当絮凝剂投加量超过 0.660 mg·L<sup>-1</sup>时,去除率逐渐达到平衡值.

$R$  值显现出的絮体的大小(破碎与恢复情况)因所在絮凝区域(絮凝机理)的不同而呈现出不同的规律,而絮凝区域则因絮凝剂投加量的变化而分别处于稳定区、电中和混凝区、再稳区以及卷扫混凝

区<sup>[16]</sup>. 结合图 1、图 2 和图 3,在快、慢速搅拌阶段,当絮凝剂投加量适当时( $0.330\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),复合絮凝剂在颗粒表面以“环和尾”<sup>[17]</sup>的吸附构型吸附在胶体颗粒的部分表面,吸附电中和与架桥作用使絮体凝聚密实, $R$  值保持相对平衡状态;而快、慢速的 Zeta 电位分别为  $-1.5$  和  $-1.9$ ,其绝对值在  $0\text{—}3$  范围内,分散体系稳定性极好,絮凝效果最佳<sup>[18]</sup>, $\text{COD}_{\text{Cr}}$  及色度都有较好的去除效果. 当絮凝剂过量( $0.495\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )时,过量的阳离子絮凝剂产生的过量络离子会在甲基紫胶粒表面产生吸附竞争,占据了胶体表面,从而抑制了架桥作用,形成了络合物胶团,在絮凝过程中,络合物胶团碰撞交互成网状立体结构,结构疏松,含水率高,抗剪切能力较弱,容易破碎<sup>[19]</sup>,故  $R$  值达到峰值后又出现明显下降并达到另一较低平衡值,因网捕卷扫作用属于物理作用,对颗粒的 Zeta 电位影响较少,故此时 Zeta 电位仍接近于零. 进一步增加絮凝剂投加量,在絮凝剂“包裹”了胶体粒子后,过量的絮凝剂会在颗粒表面发生多层超量吸附,导致颗粒物表面发生超电荷现象,Zeta 电位发生了逆转,变为正值,无法起到絮凝作用, $\text{COD}_{\text{Cr}}$  和色度去除效果欠佳.

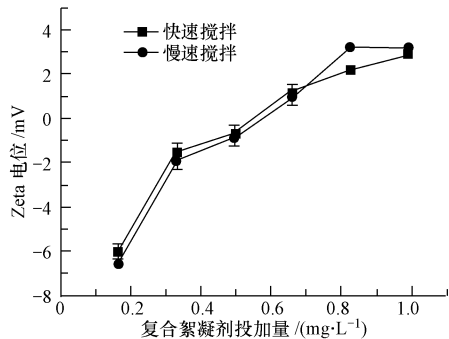


图 2 Zeta 电位随絮凝剂投加量变化曲线 (pH=11.0)  
Fig. 2 Relation between CAFS dosage and Zeta potential at pH 11.0

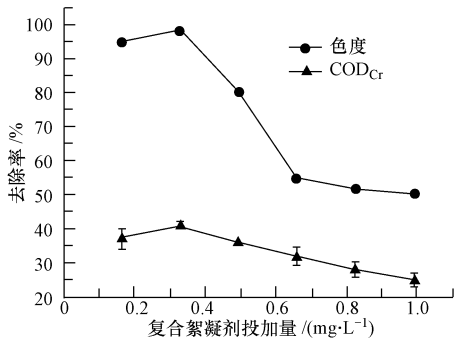


图 3 絮凝剂投加量对脱色率与  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率的影响 (pH=11.0)  
Fig. 3 Effect of CAFS dosage on the removal rate of colour and  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  at pH 11.0

2.2 不同 pH 值对絮凝性能的影响

絮凝剂投加量为  $0.330\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时不同 pH 值对  $R$  值、Zeta 电位、 $\text{COD}_{\text{Cr}}$  与色度去除率的影响分别如图 4、图 5 和图 6 所示.

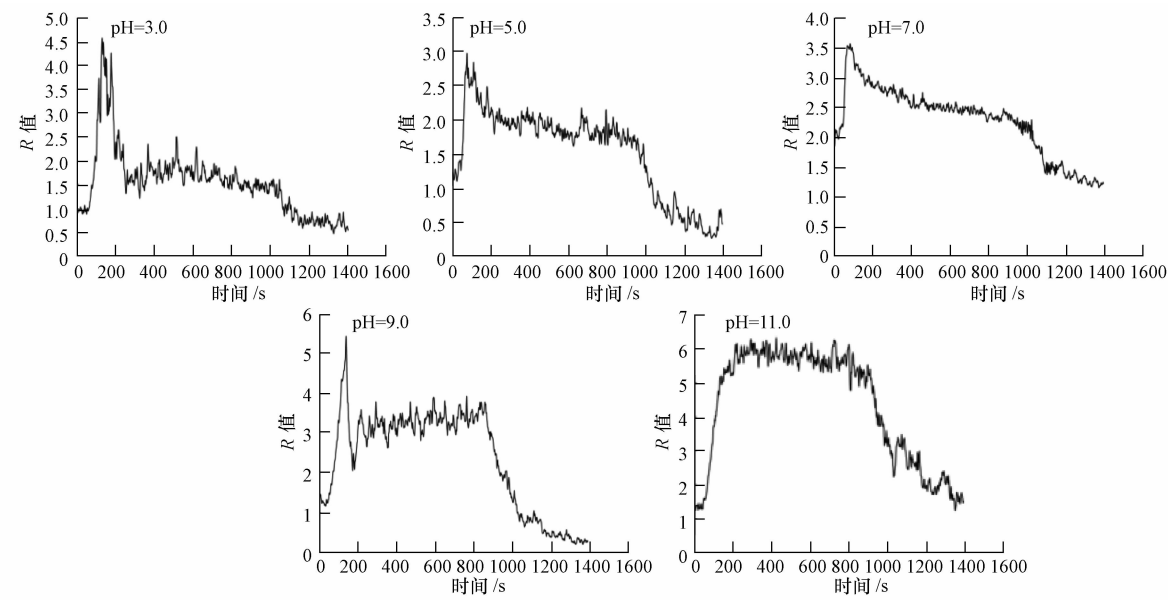


图 4 pH 值对  $R$  值的影响 ( $C_{\text{CAFS}} = 0.330\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )  
Fig. 4 Relation between pH value and iPDA Ratio with CAFS dosage of  $0.330\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

由图 4 可以看出,pH 值对曲线峰值高度与形态有显著的影响, $R$  值均出现先升高后下降至一较低平衡值的趋势,并且该平衡值随 pH 值的升高而增大,当 pH 值为 11.0 时, $R$  峰值和  $R$  平衡值均达到最大.

图 5 所示的 Zeta 电位随 pH 值变化曲线表明,快、慢速搅拌后的 Zeta 电位变化规律基本一致. 在酸性条件下,Zeta 电位维持在 +5 mV 左右,当 pH 值超过 7.0 时,Zeta 开始迅速下降,并在 pH = 11.0 时发生电性逆转. 如图 6 所示,pH 值对于甲基紫溶液的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  和色度去除率影响较大. 在酸性条件下,絮凝剂对色度不仅没有去除效果,反而增大原始溶液的色度, $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的去除效果也维持在较低水平;在碱性条件下,色度和  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率都出现了较大幅度的增长,特别是在 pH = 11.0 时,色度去除率骤然提高到 98.0%, $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率达到 41.0%.

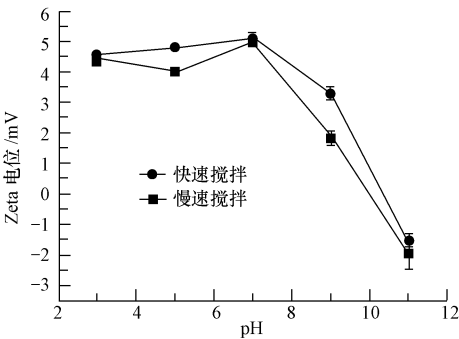


图 5 Zeta 电位随 pH 值变化曲线  
( $C_{\text{CAFS}} = 0.330 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

Fig. 5 Relation between Zeta potential and pH value with CAFS dosage of  $0.330 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

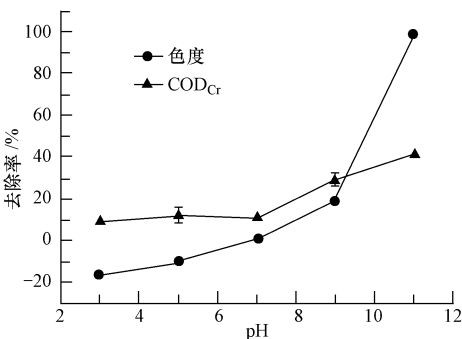


图 6 pH 值对脱色率与  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率的影响( $C_{\text{CAFS}} = 0.330 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

Fig. 6 Effect of pH on the removal rate of  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  and colour with CAFS dosage of  $0.330 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

Zeta 电位与  $R$  值结果表明,不同 pH 值条件下,占主导地位的絮凝作用机制不同,这主要与甲基紫在水溶液中的存在形式<sup>[20]</sup>有关:在  $\text{pH} < 4.0$  时,甲基紫主要以阳离子形式存在;当  $\text{pH} > 8.0$  时,甲基紫主要以稳定的中性分子形式存在. 从实验结果可以看出,当  $\text{pH} < 8.0$  时,絮凝及脱色  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的去除效果不理想,酸度越大,去除效果越差. 图 5 中正值的 Zeta 电位值说明了此状态下的胶体是带正电的,与絮凝剂会产生静电排斥力,使得絮凝剂与胶体不易于靠近,抑制了电中和作用,体系处于稳定状态,只有极少量的胶体被沉淀下来,故此时的  $R$  值平衡值基本与初始值持平,同时,由于絮凝剂中铁的色度降低了溶液的透光度,色度去除率显示为负值;此外溶液的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率基本不变也说明了此时的絮凝沉淀作用有限. 图 4 中的各  $R$  值的平衡值随 pH 值升高而增大,这是因为碱度的增加,分子态的甲基紫胶体增多,与阳离子絮凝剂的静电斥力作用减弱,有利于絮体的凝聚. 在  $\text{pH} > 8$  时,Zeta 电位陡然下降,静电中和作用得到增强,絮凝剂与甲基紫分子的吸附架桥作用越趋明显,絮体的结构也越密实,胶体物质随絮体的沉降而得以去除,表现为脱色率和  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率的提高.

2.3 絮体形态分析

在  $\text{pH} = 11.0$ ,絮凝剂投加量为  $0.330 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,絮体形态随时间的变化关系如图 7 所示. 最佳絮凝条件下,在快速搅拌阶段,甲基紫 2B 胶粒与阳离子型复合絮凝剂主要通过吸附电中和作用脱稳,形成孔隙率较低、结构紧密、体积较小的絮凝颗粒;在随后的慢速搅拌过程中,絮凝剂充分发挥“絮凝架桥”作用,碰撞作用促使颗粒与絮凝体、絮凝体与絮凝体之间发生凝聚,絮体体积大大增加. 在静置阶段,由于没有剪切流场,絮凝体间形成网捕卷扫作用,最终共沉淀下来. 对比图 7b 和图 7c 可以看出,在快速搅拌后,重新长大的絮体仍能保持密实的絮体结构,并结合聚集成更大的絮体结构,性质与 Yukselen M A<sup>[21]</sup> 等研究的阳离子型聚合电解质所产生的絮体性质相符.

2.4 CAFS 与 PAM 絮凝性能的对比

经预实验探索得到常规絮凝剂——聚丙烯酰胺(PAM)的最佳絮凝条件. 最佳条件下的 PAM 与 CAFS 絮凝效果对比见表 1. 对于 PAM,在  $\text{pH} = 11.0$ 、投加量为  $0.165 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率为

6.7%、色度去除率为 14.9%,而 CAFS 在 pH = 11.0、投加量为 0.330 mg·L<sup>-1</sup>时的 COD<sub>Cr</sub>去除率达到为 41.0%、色度去除率为 98.0%。由此可见,CAFS 的絮凝效果明显优于 PAM。

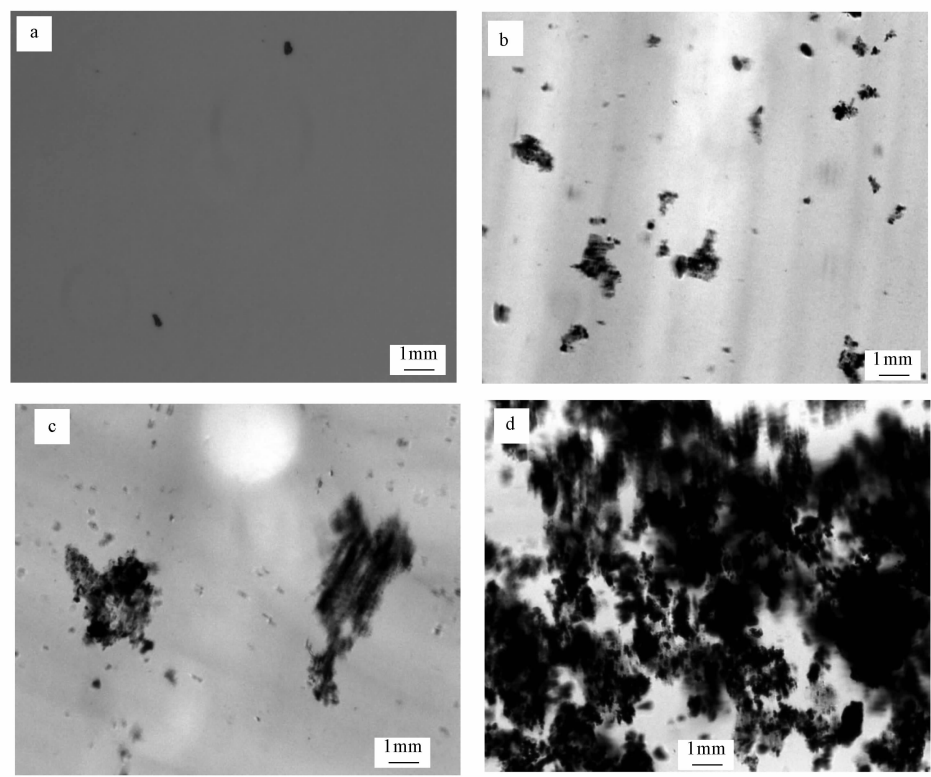


图 7 最佳絮凝条件下 (pH = 11.0, C<sub>CAFS</sub> = 0.330 mg·L<sup>-1</sup>),不同时间段的絮体形态图  
(a. 初始废水,b. 快速 3 min,c. 慢速 10 min,d. 静沉 20 min)

Fig.7 Flocc morphology with 0.330 mg·L<sup>-1</sup> CAFS at pH 5.0 after different reaction time  
(a. the raw water, b. fast stirring for 3 min, c. slow stirring for 10 min, d. settling for 20 min)

表 1 PAM 与 CAFS 最佳絮凝效果对比

| Table 1 The performance comparison between PAM and CAFS |      |                           |                         |         |
|---------------------------------------------------------|------|---------------------------|-------------------------|---------|
| 絮凝剂                                                     | pH   | 投加量/(mg·L <sup>-1</sup> ) | COD <sub>Cr</sub> 去除率/% | 色度去除率/% |
| PAM                                                     | 11.0 | 0.165                     | 6.7                     | 14.9    |
| CAFS                                                    | 11.0 | 0.330                     | 41.0                    | 98.0    |

3 结论

(1) 铝铁改性淀粉复合絮凝剂是在改性淀粉链上嫁接了大量的铝基和铁基,是一种高效的阳离子型高分子絮凝剂. 在 pH = 11.0、絮凝剂投加量为 0.330 mg·L<sup>-1</sup>时,复合絮凝剂对甲基紫絮凝效果最佳, COD<sub>Cr</sub>的去除率为 41.0%,色度去除率达 98.0%。

(2) 复合絮凝剂絮凝机理为:絮凝初期,复合絮凝剂中的铝和铁部分发生水解,生成络离子,吸附水中的带电胶粒,中和胶团表面电位,使胶粒脱稳;部分絮凝剂聚合形成羟基络合物,与溶液中的胶体粒子发生键联架桥作用,吸附电中和与桥联作用机制同时进行,絮凝剂与胶体形成孔隙率较低、结构紧密的絮凝颗粒;在静置沉降阶段,絮凝颗粒碰撞凝结,发挥网捕卷扫作用,使溶液中的悬浮物得以沉降去除。

(3) Zeta 电位结果表明,铝铁改性淀粉复合絮凝剂具有高电荷密度,属于阳离子型絮凝剂,对悬浮物的去除具有选择性,由于复合絮凝剂具有巨大的分子量和柔性线性分子链,絮凝过程依靠“絮凝架桥”和“卷扫网捕”作用,而“吸附电中和”作用主要发生在絮凝初期,最佳絮凝点的 Zeta 电位并不在接近零电点处。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] 高宝玉. 水和废水处理用复合高分子絮凝剂的研究进展[J]. 环境化学, 2011, 30(1): 337-345
- [ 2 ] Yang Z, Yuan B, Huang X, et al. Evaluation of the flocculation performance of carboxymethyl chitosan- graft-polyacrylamide, a novel amphoteric chemically bonded composite flocculant[J]. Water Research, 2012, 46: 107-114
- [ 3 ] 降林华, 朱书全, 邹立壮, 等. 天然改性淀粉絮凝剂的合成与应用[J]. 环境化学, 2008, 27(4): 449-453
- [ 4 ] 石宝友, 汤鸿霄. 聚合氯化铝与有机高分子复合絮凝剂的电荷特性及其絮凝作用[J]. 环境化学, 1999, 18(4): 302-308
- [ 5 ] 黄青, 邵俊, 余薇. 聚合氯化铝-聚丙烯酰胺复合絮凝剂的特性及絮凝作用[J]. 化学工程师, 2011, 189(6): 68-71
- [ 6 ] 高宝玉, 王燕, 岳钦艳, 等. PAC 与 PDMDAAC 复合絮凝剂中铝的形态分布[J]. 中国环境科学, 2002, 22(5): 472-476
- [ 7 ] Gao B Y, Wang Y, Yue Q Y, et al. Color removal from simulated dye water and actual textile waste water using a composite coagulant prepared by polyferric chloride and polydimethyldiallyl ammonium chloride[J]. Sep Purif Technol, 2007, 54(2): 157-163
- [ 8 ] Gao B Y, Wang Y, Yue Q Y, et al. The size and coagulation behavior of a novel composite inorganic organic coagulant[J]. Sep Purif Technol, 2008, 62: 544-550
- [ 9 ] 王晓昌, 金鹏康, 周兰. 水中天然有机物混凝过程的光学在线监测及控制[J]. 环境科学学报, 2002, 22(1): 5-11
- [ 10 ] 胡勇有, 李泗清, 郭艳平, 等. 壳聚糖接枝三元共聚阳离子絮凝剂对高岭土悬浊液的絮凝特性[J]. 环境科学, 2008, 29(4): 954-959
- [ 11 ] 傅玉信. 甲基紫、龙胆紫、结晶紫[J]. 化学试剂, 1979, (5): 56-59
- [ 12 ] 许士洪, 彭长琪, 上官文峰. 聚氯硫酸铝铁的制备及絮凝性能研究[J]. 环境化学, 2005, 24(2): 158-161
- [ 13 ] Runkana V, Somasundaran P, Kapur P C. Mathematical modeling of polymer-induced flocculation by charge neutralization[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 270: 347-358
- [ 14 ] Tao L, Zhe Z, Wang D S, et al. Characterization of floc size, strength and structure under various coagulation mechanisms[J]. Powder Technology, 2006, 168: 104-110
- [ 15 ] Yu W Z, Li G B, Xu Y P, et al. Breakage and re-growth of flocs formed by alum and PACl[J]. Powder Technology, 2009, 189: 439-443
- [ 16 ] 张忠国, 栾兆坤, 赵颖, 等. 聚合氯化铝(PACl)混凝絮体的破碎与恢复[J]. 环境科学, 2007, 28(2): 346-351
- [ 17 ] 田秉晖, 栾兆坤, 潘纲. 阳离子聚电解质聚二甲基二烯丙基氯化铵的絮凝机理初探[J]. 环境科学学报, 2007, 27(11): 1874-1880
- [ 18 ] Hunter R J. Zeta Potential in Colloid Science [M]. London: Academic Press, 1981: 203-204
- [ 19 ] 王广华. 无机悬浮颗粒的混凝特性及絮凝体形态学研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学(硕士学位论文), 2004
- [ 20 ] 国伟林, 高丽, 姬广磊, 等. 甲基紫染料废水的微波诱导催化降解[J]. 济南大学学报(自然科学版), 2006, 20(3): 213-215
- [ 21 ] Yukselena M A, Gregoryb J. The reversibility of floc breakage [J]. International Journal of Mineral Processing, 2004, 73: 251-259

## Flocculation mechanism of the methyl violet by Combined Aluminum-Ferrous-Starch Flocculant( CAFS)

PAN Hanping    LIN Qintie\*    HUANG Haoping    LIU Guoguang    BIN Liying

(Faculty of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou, 510006, China)

### ABSTRACT

A combined flocculant ( CAFS) was prepared with aluminum sulfate, ferrous sulfate and starch, and the flocculation mechanism in the methyl violet solution was studied using continuous optical monitoring, Zeta potential measurement,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  measurement, color measurement and shape analyses. The results showed that CAFS was a cationic polymeric flocculant with high charge density, and its mesh starch chains grafted polyaluminium and polyferrous. At the initial stage, the main flocculation mechanism was adsorption and charge neutralization, while at the later stage, the high molecular weight and flexible linear chains of CAFS initiated bridge-aggregation and sweep-flocculation. And the pH value had significant influence on the flocculation characteristic. Under the optimal conditions, the removal rate of  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  and colour reached 41.0% and 98.0% respectively, and the flocs were close-grained.

**Keywords:** modified starch, charge neutralization, bridging, ratio value.