

聚磷酸铁复合絮凝剂中铁的形态分布研究

郑怀礼, 焦世珺, 何强, 陈容, 张鹏, 房慧丽

重庆大学教育部三峡库区生态环境重点实验室, 重庆 400045

摘要 基于磷酸根(PO_4^{3-})对聚合硫酸铁的强增聚作用, 在聚合硫酸铁(PFS)中引入 PO_4^{3-} , 研制出一种新型复合絮凝剂聚磷酸铁(PPFS)。研究内容包括: 聚磷酸铁的制备, 用 Ferron 法研究 PPFS 中铁形态分布、用紫外可见光谱分析法研究 PPFS 中铁形态分布、用红外光谱分析法研究 PPFS 中铁形态分布。研究结果表明: 紫外可见光谱显示不同 pH 条件下 PPFS 絮凝剂的光谱曲线变化与其絮凝形态有一定的对应关系; 红外光谱显示 PPFS 中存在 —P—O— 或 —P=O 的振动, 表明 PFS 中的铁离子与磷酸发生了反应, 生成磷酸铁聚合物; 逐时络合比色法显示 PPFS 絮凝剂中 Fe(c)形态较多, Fe(a)和 Fe(b)含量相对较少, 表明 PPFS 主要以铁磷高聚物形式存在。

关键词 紫外可见光谱法; 红外光谱法; Fe-Ferron 逐时络合比色法; 聚磷酸铁(PPFS); 水处理材料

中图分类号: O655.4; X505 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)02-0551-04

引言

保护水环境的关键是对污染物的有效控制。絮凝法是最重要水污染控制方法之一。在絮凝处理过程中, 絮凝剂水处理材料的种类、性质是关系到絮凝处理效果的关键因素, 絮凝剂是絮凝污染控制技术的关键部分和核心基础。聚磷酸铁(PPFS)是一种新型高效低耗的多功能絮凝剂水处理材料, 在制备过程中引入了适量的磷酸盐, 使得 PPFS 中产生了一类高电荷的带磷酸根的多核中间络合物^[1-3], 具有絮体形成快、颗粒密度大、沉降速度快、用量省、除浊率高、对 TP 的去除率高等特点, 且有安全无毒、对水体 pH 值影响小等优点, 在反应过程中不会产生二次污染和其他有毒副产物^[4-7]。

近年来铁系絮凝剂的研究成为无机高分子絮凝剂研究领域的热点之一^[8-10], PPFS 以其独特的水处理功能引起了人们的关注^[11-13]。目前对 PPFS 的研究主要在其制备和应用方面, 对 PPFS 中铁的形态研究尚未见报道。这主要是可用于铁系絮凝剂中铁形态的研究方法和手段较少^[14,15]。本文在聚合硫酸铁(PFS)中引入适量的磷酸盐, 并调节其碱化度, 得到了稳定的 PPFS, 并采用紫外可见光谱法、红外光谱法和逐时络合比色法研究了聚磷酸铁中铁的形态分布^[16,17]。研究高效絮凝剂最佳絮凝形态或优势絮凝形态属于絮凝科学与应用领域的前沿性课题。研究与实践证明, 絮凝形态分布

及转化规律, 生产工艺的流程控制, 它们之间存在相互关系, 它们对絮凝剂质量、应用效果和经济利益都有重要的影响^[18]。由于 Fe^{3+} 的顺磁性, 现行的用于铝系无机高分子絮凝剂形态研究的核磁共振法难以用于铁系絮凝剂的形态研究, 因此, 在聚铁絮凝剂研究领域, 若能探索出操作简便而又行之有效的形态分布的分析新方法, 意义重要。

在本研究中, PPFS 产物中铁形态分布均采用 Ferron 逐时络合比色法、紫外可见光谱法和红外光谱法等光谱分析法。利用光谱分析方法研究 PPFS 产物中铁的形态分布尚未见文献报道。因此, 本研究既可为光谱分析的应用提供新领域, 也可无机高分子絮凝剂的形态研究提供新方法、新理论。

1 实验部分

1.1 主要仪器与材料

550 Series II 红外光谱分析仪(梅特勒-托利多仪器有限公司), pHs-3c 型精密酸度计(上海电光器件厂), TU-1901 双光束紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司), DF-II 型集热式磁力搅拌器(江苏省金坛市正基仪器有限公司), DZF-602 型真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公司), 微量进样器(50 和 100 μL)。

氢氧化钠(AR); 高铁试剂(AR); 乙酸钠溶液(20.0%, 用 AR 的乙酸配制); 无水磷酸氢二钠(AR); 聚合硫酸铁(密

收稿日期: 2010-05-17, 修订日期: 2010-09-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(20777095)和国家水体污染控制与治理科技重大专项项目(2009ZX07315-002)资助

作者简介: 郑怀礼, 1957 年生, 重庆大学教授 e-mail: zhl@cqu.edu.cn; zhenghl@cta.cq.cn

度 $1.6 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 铁含量为 11%); 盐酸(1:1, 用 AR 的盐酸配制), Ferron 标准比色液(5.0 mL 20.0% 的乙酸钠、5.0 mL 0.2% 的 Ferron 试剂和盐酸(1:1)1.0 mL)。

1.2 实验方法

1.2.1 聚磷硫酸铁的制备

取一定体积的聚合硫酸铁溶液于锥形瓶中, 然后按预先设定的磷铁摩尔比定量加入 Na_2HPO_4 , 反应一定时间后加入一定量的氢氧化钠调节其碱化度, 在水浴条件下反应 1 h 得深红棕色液体产品。

1.2.2 Ferron 形态测定方法

取两支 50 mL 比色管, 分别加入 Ferron 标准比色液, 取其中 1 支比色管用超纯水稀释至刻度, 摇匀后移至石英比色皿中作为参比。取适量样品溶液, 用微量进样器将其加入另 1 支比色管中, 用超纯水稀释至刻度, 在 1 min 内迅速混匀, 移入石英比色皿中, 并在 598 nm 波长处测吸光度值。

1.2.3 紫外可见光谱测定方法

取 0.1 mL 制备好的 PPFS, 定容至 250 mL, 以超纯水为参比, 用紫外可见光谱仪测其紫外谱图。

1.2.4 红外光谱测定方法

将制备好的 PPFS 置于真空干燥箱中, 于 55 °C 左右烘干, 用红外光谱仪测其红外谱图。

2 结果与讨论

2.1 用 Ferron 法研究 PPFS 中铁形态分布

以酸化的铁的标准溶液绘制 Fe-Ferron 反应的吸光度与浓度标准曲线。铁的浓度为 $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 以空白样为参比, 于 598 nm 波长下测定 Fe-Ferron 溶液的吸光度值; 以铁标准溶液浓度为横坐标, 以相应的吸光度为纵坐标绘制标准曲线, 同时计算其回归方程为: $Abs = 0.060 2c_{\text{Fe}} - 0.001 1$ (其线性回归 $R^2 = 0.999 3$) 如图 1 所示。

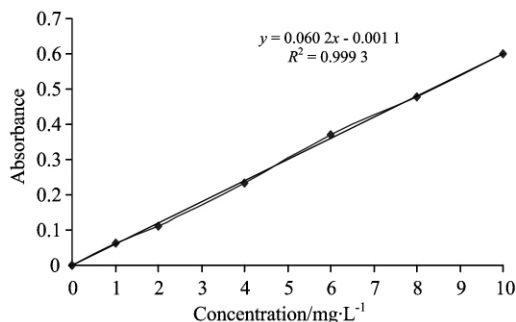


Fig 1 Standard curve of Fe-Ferron timed complex colorimetric quantitative method

按实验方法, 研究在不同 Fe/P 值下铁的三种形态随时间变化情况, 结果见表 1。由表 1 可知, PPFS 中 Fe(c) 的量最多, 占 60% 以上, 即铁主要是以高聚合态形式存在。PPFS 中铁的形态分布主要有以下两个特征: 一是铁的 Fe(b) 形态含量较少, 表明 PPFS 中铁的形态从 Fe(a) 向 Fe(c) 转化并不活跃, Fe(c) 形态较为稳定, 即铁磷高聚物络合结构稳定。另一特征是 Fe(c) 的比例很大, 表明合成的聚磷硫酸铁 PPFS

主要以铁磷高聚物形式存在, 这是由于 PO_4^{3-} 对 PFS 存在着强增聚作用^[3], 通过阴离子 PO_4^{3-} 与 PFS 发生的共聚作用, 在一定程度上改变了聚合物的形态结构及分布。

Table 1 Influence of Fe/P mole ratio and aging time on Fe-species distribution of PPFS

Fe/P	铁形态的种类	熟化时间/h			
		2	24	120	240
1:0.2	Fe(a)	31.1	30.2	25.3	26.3
	Fe(b)	6.8	1.9	1.0	1.9
	Fe(c)	62.1	67.9	73.7	71.8
1:0.3	Fe(a)	26.3	24.3	24.3	22.4
	Fe(b)	1.0	1.0	1.0	1.0
	Fe(c)	72.7	74.7	74.7	76.6
1:0.4	Fe(a)	31.1	28.2	25.3	25.3
	Fe(b)	2.9	1.9	1.9	1.0
	Fe(c)	66.0	69.9	72.8	73.7

由表 1 中还可得知, 当铁磷摩尔比为 1.0:0.3 时的 Fe(c) 形态含量最多, 说明该反应达平衡后的铁磷高聚物含量最多, 因此, 其在絮凝过程中的絮凝性能最好, 这在后期进行的絮凝实验中得到验证。

2.2 用紫外可见光谱分析法研究 PPFS 中铁形态分布

按实验方法, 测定 PPFS 紫外可见光谱图, 结果见图 2。由图 2 知: PPFS 中的 PO_4^{3-} 能与 Fe(III) 发生化学配位反应, 在低 pH 值条件下, 能生成较稳定的复合络合物, 形成了一 Fe—P—Fe 聚合物结构, 并与 —Fe—O—Fe 螯合成整体, 共同控制着络合物的化学性质, 如 pH 为 1.0 时, 对应图 2 中曲线 a 中的吸收峰, 其峰值为 301 nm。 PO_4^{3-} 与 Fe(III) 的络合能力较强, 能占据羟基络合物中的配位基, 随着 pH 的升高, 这些配体又将重新被羟基置换, 逐渐成为羟基铁络合物或 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 如 pH 为 4.0 时, 对应图 2 中曲线 b 中的吸收峰, 其峰值为 283 nm, 主要形态为 $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ 。

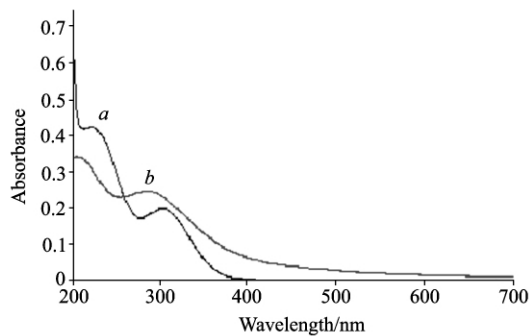


Fig 2 UV-Visible absorption curve of PPFS

a: pH 1.0; b: pH 4.0

由于 PO_4^{3-} 是高价阴离子, 中和部分胶体带电粒子的正电荷, 降低了带电粒子的电荷密度, 因此 PPFS 的絮凝作用不仅有电中和作用, 其吸附网捕作用更显著, 这在后期的絮凝实验中得到验证。

2.3 用红外光谱分析法研究 PPFS 中铁形态分布

按实验方法, 测定 PPFS 红外光谱图, 结果见图 3。由图

3 知, 在波数为 $400 \sim 600$, $1\,000 \sim 1\,200$, $1\,650 \sim 1\,700$, $3\,000 \sim 3\,500\text{ cm}^{-1}$ 范围内有较强的吸收。结合表 2 和图 3 可知, 其中波数为 $400 \sim 600\text{ cm}^{-1}$ 范围内的则是铁氧结构的吸收, 主要是以 —Fe—O— 形态存在。结合硫酸盐和磷酸盐的红外特征频率, 可以看到 PPFS 波数为 $800 \sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$ 峰变化明显, 且吸收较强, 表明 PPFS 中聚合物的形态发生了变化, 这些峰为 —P—O— 或 —P=O 的振动, 其形态不同于 PFS, 说明聚合硫酸铁和磷酸复合过程中, PFS 中的络合铁离子与磷酸盐发生了聚合反应, 生成磷铁聚合物。在 $1\,300 \sim 1\,600\text{ cm}^{-1}$ 处有多个弱吸收峰, 这些峰可能是中高聚态的羟基聚合铁中化学键的振动。波数 $3\,000 \sim 3\,500\text{ cm}^{-1}$ 范围表示羟基官能团的特征吸收, 在波数 $3\,500\text{ cm}^{-1}$ 附近有强吸收, 说明是分子间的羟基缔合结构。

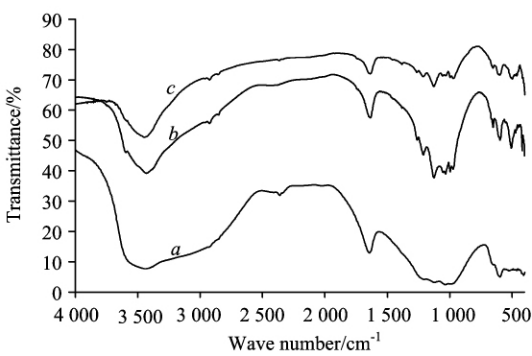


Fig 3 Infrared spectroscopy of PPFS and PFS
a: PFS; b: 熟化 1 天的 PPFS; c: 熟化 5 天的 PPFS

Table 2 Oxygen group containing of the infrared characteristic peaks

官能团类型	吸收峰波数范围/ cm^{-1}	结构类型与振类型	吸收峰特征
羟基化合物 OH	$3\,600 \sim 3\,500$	游离羟基 $\nu(\text{O—H})$	尖强
	$3\,500 \sim 3\,200$	分子间缔合 $\nu(\text{O—H})$	强宽
	$3\,100 \sim 2\,500$	分子内螯合 $\nu(\text{O—H})$	强宽
磷氧化物 —P=O	$1\,350 \sim 1\,100$	$\nu(\text{P=O})$	强宽
	$1\,250 \sim 900$	$\nu(\text{P—O})$	强宽
铁氧化物 —Fe—O—	$360 \sim 700$	$\nu(\text{Fe—O})$	强宽

由图 3 还可知, 羟基结构的吸收宽度最宽, 表明 PPFS 主要由分子间的羟基缔合和部分分子内的螯合, 在 —P—O— 和 —Fe—O— 的连接下而形成的一种高聚物, 其中可以相互螯合形成 —P—O—P— , —Fe—O—Fe— , —P—Fe—P— 和 —Fe—P—Fe— 等多种结构基元。PPFS 结构可以表示成: 以 $\{ \text{—P—O—}[\cdots\text{O—H}\cdots]_n\text{—O—Fe—}$ 重复连接的无机高分子聚合物。此外, 熟化 1d 和熟化 5d 的 PPFS 的红外光谱图波形基本不变, 说明产物稳定性好。

3 结 论

通过上述三种形态分析方法可以得出如下结论。

References

[1] Voegelin A, Kaegi R, Frommer J, et al. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2010, 74(1): 164.
[2] SHI Tai-hong, WANG Jing-wen, GUO Ai-yi, et al(石太宏, 王靖文, 郭蔼仪, 等). Chinese Environmental Science(中国环境科学), 2001, 21(2): 161.
[3] ZHENG Huan-li, SHU Xing-wu, LIU Ming-chong, et al(郑怀礼, 舒型武, 刘名崇, 等). Technology Water Treatment(水处理技术), 2001, 27(5): 274.
[4] Wei J C, Gao B Y, Yue Q Y, et al. J. Hazard. Mater., 2009, 165(1-3): 789.
[5] Joo D J, Shin W S, Choi J H, et al. Dyes and Pigments, 2007, 73(1): 59.
[6] Moussas P A, Zouboulis A I. Separation and Purification Technology, 2008, 63(2): 475.
[7] Dmytrenko G, Conti M I, Olivera M I, et al. BONE, 2009, 45(6): S152.
[8] LI Feng-ting(李风亭). Industrial Water Treatment(工业水处理), 2002, 22(1): 5.
[9] Jordan Jacqueline A, Verhoff Ashley M, Morgan Julie E, et al. In Vitro Cellular & Developmental Biology-Animal, 2009, 45(10): 602.
[10] Petala M, Samaras P, Kungolos A, et al. Chemosphere, 2006, 66(6): 1007.
[11] Lei G Y, Ma J, Guan X H, et al. Desalination, 2009, 247(1-3): 518.
[12] Liang Z, Wang Y X, Zhou Y, et al. Water Science and Technology, 2009, 59 (6): 1129.

- [13] Xu Xin-yang, Li Li-jun, Li Ru. Journal of Northeastern University(Natural Science), 2009, 30(1): 137.
- [14] JIAO Shi-jun, ZHENG Huai-li, CHEN Rong et al. Journal of Central South University of Technology, 2009, 16(s1): 345.
- [15] Gregory J. Journal of Environmental Sciences-China, 2009, 21(1): 2.
- [16] WANG Dong-sheng, TANG Hong-xiao(王东升, 汤鸿霄). Environmental Science(环境科学), 2001, 22(1): 94.
- [17] Gao Y X, Wang D S, Zhang Y, et al. Environmental Technology, 2009, 30(14): 1585.
- [18] YUAN Zong-xuan, ZHENG Huai-li, SHU Xing-wu(袁宗宣, 郑怀礼, 舒型武). Journal of Chongqing University(Natural Science Edition)(重庆大学学报·自然科学版), 2001, 24(2): 141.

Study of Ferric Species Distribution in Polymeric Phosphate Ferric Sulfate (PPFS)

ZHENG Huai-li, JIAO Shi-jun, HE Qiang, CHEN Rong, ZHANG Peng, FANG Hui-li

Faculty of Urban Construction and Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China

Abstract Based on the strong polymeric role of phosphate (PO_4^{3-}) on the PFS, PO_4^{3-} was introduced in the ferric sulfate (PFS), and a new type of composite flocculant polymeric phosphate ferric sulfate (PPFS) was developed. The study includes the preparation of PPFS, and ferric species distribution in PFSS was investigated by ultraviolet-visible spectrum method, infrared spectrum method and Fe-ferron complexation timed spectrophotometry method. The ultraviolet-visible spectrum showed that the change in the spectral curve of the different pH polymer ferric sulfate flocculants is corresponding to the flocculation morphology. Infrared spectra showed that the —P—O or —P=O vibration exists in the PPFS, certificated the ferric ion in PFS and phosphate caused the reaction, and produced the phosphate ferric polymer; and Fe-ferron complexation timed spectrophotometry showed that the amount of Fe(c) in polymeric phosphate ferric sulfate (PPFS) flocculants was the most in the three species, while the amount of Fe(a) and Fe(b) was small, that is PPFS mainly exists in the form of phosphate ferric polymer.

Keywords Ultraviolet-visible spectrum method; Infrared spectrum method; Fe-ferron complex-ation timed spectrophotometry; Polymeric phosphate ferric sulfate (PPFS); Water treatment materials

(Received May 17, 2010; accepted Sep. 30, 2010)