

聚合硫酸铁絮凝剂的絮凝形态光谱研究

郑怀礼^{1,2}, 彭德军¹, 黄小红¹, 刘宏¹

1. 重庆大学化学化工学院, 重庆 400044

2. 重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045

摘要 利用紫外-可见光谱研究了聚合硫酸铁絮凝剂的絮凝形态及其性能。研究内容包括: 不同 pH 的聚合硫酸铁絮凝剂溶液的吸收光谱, 吸收光谱中有关吸收峰对应的聚合硫酸铁絮凝剂微观形态、反应机理以及絮凝除浊、除色效果比较。研究发现: 当 pH 值在 1.0~2.5 之间时, 在 200~1100 nm 范围内随着 pH 升高所有峰的吸收值均增加; 当 pH 大于 2.5 时, 随着 pH 上升, 峰的吸收值并不继续增加, 有些吸收波段光谱吸收值反而下降, 甚至明显下降; 在 pH 值为 2.0 时, 絮凝效果最好; 在 pH 值为 1.5~2.0 之间和 2.0~2.3 之间也有较好的絮凝效果。在 200~400 nm 处, 不同 pH 的聚合硫酸铁絮凝剂的光谱曲线变化与絮凝效果有一定的对应关系。研究结果对于聚铁类絮凝剂的优势絮凝形态的分析和鉴定有潜在应用前景, 有利于为聚铁高分子絮凝剂形态分析和鉴定提供一些简便易行的方法。

关键词 聚合硫酸铁; 絮凝剂; 絮凝形态; 光谱分析

中图分类号: O643 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2007)12-2480-05

引言

保护环境的关键是对污染物的有效控制。探索和研发水污染控制新方法、新技术、新理论具有紧迫性、必要性。絮凝法是最重要水污染控制方法之一^[1-4]。在絮凝处理过程中, 絮凝剂的种类和性质是影响絮凝处理效果的关键因素。絮凝剂的形态转化特征和物化性能是絮凝科学的前沿与核心问题。

在絮凝形态及其相关理论研究方面, 多年来国内外主要集中于无机高分子铝盐絮凝剂研究^[5-8]。关于无机高分子铝盐絮凝剂的优势形态和最佳形态, 国内外已有较好的研究结果, 在指导无机高分子铝盐絮凝剂的制备和应用中曾起了重要作用。

同无机高分子铝盐絮凝剂相比, 关于聚合铁的形态学研究, 远不及聚铝成熟。目前还不能确定聚铁絮凝剂最佳絮凝形态, 关于聚铁的形态转化和作用机理还知之甚少。现行的用于鉴定和分析聚合铝形态种类及其分布主要仪器方法为核磁共振法。而对于聚合铁, 因为 Fe^{3+} 的顺磁性, 核磁共振法难以用于聚铁的形态研究。因此, 在研究聚铁形态以及形态与絮凝效果关系时, 在方法上亟待创新。

当前, 国内外主流絮凝剂为无机高分子铝系絮凝剂, 而

Al^{3+} 的环境问题日益突出^[9, 10], 如老年痴呆症就与铝盐絮凝剂的广泛使用有很大关系。絮凝剂的研究应该向着高效低耗、安全无害、无二次污染方向发展。同铝系无机高分子絮凝剂相比, 铁系无机高分子絮凝剂具有安全无害、无二次污染且高效低耗的优点, 成为絮凝剂研究领域的热点。例如, 已报道的聚铁絮凝剂有聚合硫酸铁 (PFS)、聚合氯化铁 (PFC)、聚合磷酸铁 (PFP)、聚合氯化铝铁 (PAFC)、聚合硫酸铝铁 (PAFS)、聚合硅酸硫酸铁 (PFSS) 等, 这些报道主要集中在制备研究领域。

近年来研究的各种聚铁类无机高分子絮凝剂, 都是预先制备成一定的水解中间络合物。由于制备条件和产物的不同, 它们含有不同的形态组分, 这将影响到絮凝效果和絮凝反应机理。研究聚铁絮凝剂形态分布, 是推动聚铁絮凝科学与技术向前发展、制备优良聚铁絮凝剂的途径之一。研究聚铁絮凝剂的优势絮凝形态和最佳絮凝形态, 揭示聚铁絮凝剂结构形态与絮凝效果之间的内存规律与作用本质, 既可指导制备高效低耗、性能稳定的无机高分子聚铁絮凝剂, 又可丰富和发展新的絮凝理论, 为制备高效低耗、性能稳定、安全无害、无二次污染的无机高分子聚铁絮凝剂提供理论基础, 有利于发展制备绿色高效聚铁絮凝剂的新方法及新技术, 可为其在水污染控制中的广泛应用创造条件, 有利于实现絮凝过程的高效化无害化。

收稿日期: 2006-08-02, 修订日期: 2006-10-28

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20577072) 资助

作者简介: 郑怀礼, 1957 年生, 重庆大学化学化工学院教授 e-mail: zhenghl@cta.cq.cn

本文研究了利用紫外可见光谱研究聚铁絮凝剂的优势絮凝形态,最佳形态以及聚集形态与絮凝效果之间的关系。作为絮凝剂的优势形态研究的新方法,新技术的探索,本研究具有重要的实际应用意义。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

TU-1810 紫外-可见分光光度计(北京普希通用仪器有限责任公司), DR/890 光度计(美国哈希公司); DEL TA320 pH 计(梅特勒-托利多仪器有限公司), AL104 型电子天平(梅特勒-托利多仪器有限公司), ZR4-6 混凝试验搅拌机(深圳市中润水工业技术发展有限公司), DF 型集热式磁力搅拌器(江苏省金坛市正基仪器有限公司), 硫酸铁(分析纯,国药集团化学试剂有限公司), 模拟废水^[11]。

1.2 实验方法

聚合硫酸铁絮凝剂的制备:取一定量的硫酸铁用去离子水进行溶解,制得含铁量为 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸铁溶液,熟化 24 h,量取一定体积的聚合硫酸铁溶液,边搅拌边缓慢滴加一定浓度的氢氧化钠溶液,定容,制得不同 pH 值的含铁量为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 聚合硫酸铁絮凝剂。

用 TU-1810 紫外-可见分光光度计,对不同 pH 值的含铁量为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 聚合硫酸铁絮凝剂分别进行吸收光谱扫描,再将这些絮凝剂按一定用量分别投加到模拟废水中,利用分光光度法^[11]测浊度,利用 DR/890 光度计进行色度测定。

2 结果与讨论

2.1 不同 pH 的聚合硫酸铁絮凝剂(PFS)溶液的吸收光谱

按实验方法,配制不同 pH 的聚合硫酸铁絮凝剂。用 TU-1810 紫外-可见分光光度计,对不同 pH 的聚合硫酸铁絮凝剂分别进行光谱扫描,扫描范围为 $200 \sim 1100 \text{ nm}$,主要精细结构在 $200 \sim 400 \text{ nm}$,扫描结果见图 1~图 5。

图 1~图 5 分别为 pH 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 2.7 时聚合硫酸铁絮凝剂的吸收光谱图,为了便于比较,将图 1~图 5

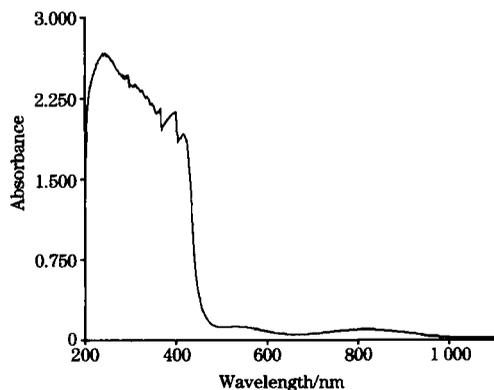


Fig. 1 Spectrum of PFS at pH 1.0

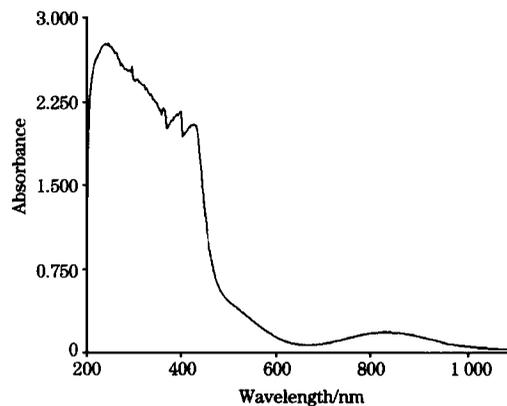


Fig. 2 Spectrum of PFS at pH 1.5

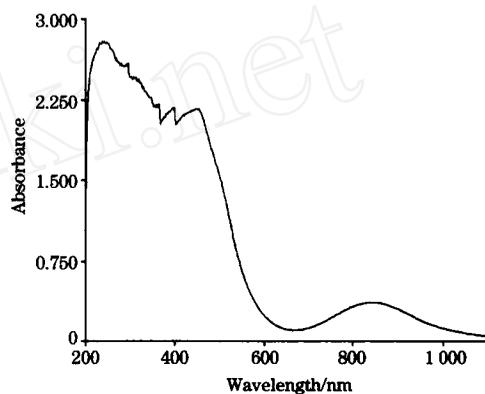


Fig. 3 Spectrum of PFS at pH 2.0

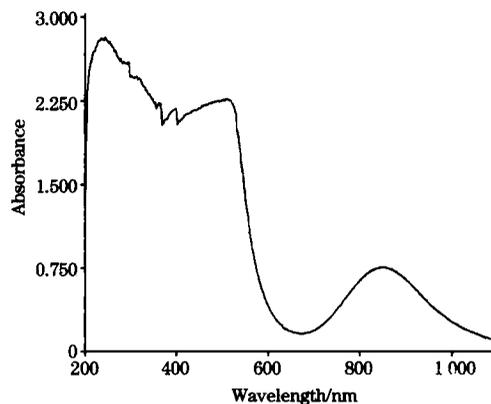


Fig. 4 Spectrum of PFS at pH 2.5

对应的光谱线集中表示在图 6 上。图 6 显示在不同 pH 值条件下,都有两个宽的吸收峰,分别在 240, 850~880 nm 处,其中 240 nm 处对应的形态是 Fe^{3+} , 850~880 nm 处对应的

形态为 $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ 的面内弯曲振动^[5]。同时还存在 3 个弱峰,分别是 297, 300, 335 nm 处,其中 297 nm 处对应形态 FeOH^{2+} , 300 nm 对应 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, 335 nm 对应 $\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{2+}$ 。此外还有 2 个较弱的吸收峰,峰值分别为 366 和 400 nm。

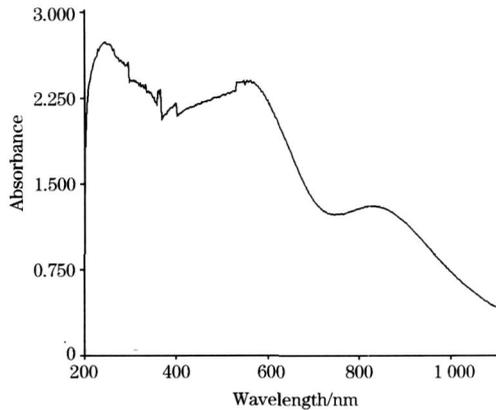


Fig. 5 Spectrum of PFS at pH 2.7

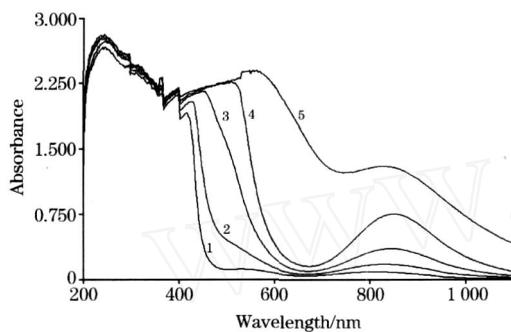


Fig. 6 Spectrum of PFS at different pH value

1: pH 1.0; 2: pH 1.5; 3: pH 2.0; 4: pH 2.5; 5: pH 2.7

由图 6 还可知, 对于不同 pH 值条件下的聚合硫酸铁絮凝剂, 在 200~400 nm 范围内, 随着 pH 升高, 波形基本不变; 在 400~700 nm 范围内, 随着 pH 升高, 吸收峰红移, 峰高增加; 在 700~1 100 nm 范围内, 随着 pH 升高, 波形不变, 峰高增加。为便于对吸收光谱图做进一步分析, 将 200~400 nm 范围内的光谱图作放大处理(见图 7)。Fe() 溶液紫外区有一些特征吸收峰, 例如, Fe³⁺ 在 240 nm 处, FeOH²⁺ 在 297 nm 处, Fe(OH)₂⁺ 在 300 nm 处, Fe²⁺(OH)₂⁺ 在 335 nm 处分别有吸收峰。

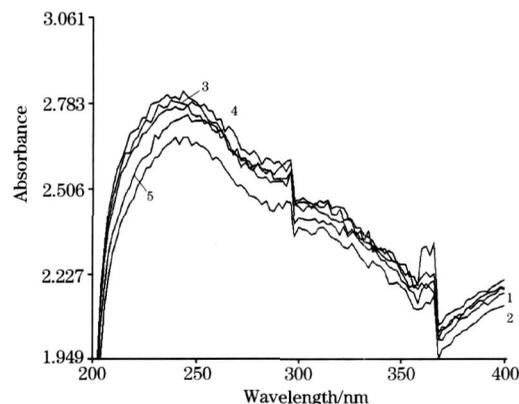


Fig. 7 Spectrum of PFS at different pH value at 200 to 400 nm

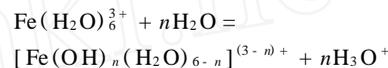
1: pH 1.0; 2: pH 1.5; 3: pH 2.0; 4: pH 2.5; 5: pH 2.7

由图 6 结合图 7 可知, 在 pH 为 1.0~2.5 范围内, 随着 pH 升高, 在 200~1 100 nm 处所有峰的吸收值均增加, 表明对应形态浓度增大; 在 400~700 nm 范围内, 吸收峰红移, 峰高增加; 在 700~1 100 nm 范围内, 波形不变, 吸收值增加明显。

但当 pH 大于 2.5 时, 随着 pH 上升, 在 200~1 100 nm 范围内所有峰的吸收值并不总是增加, 有些反而下降, 甚至明显下降。例如, 当 pH 值升高到 2.7 时, 在 200~260 nm 处, 光谱吸收值明显下降, 其光谱曲线明显回落。在 297~335 nm 处, 光谱吸收值大幅下降, 其光谱曲线回落到 pH 1.0 和 pH 1.5 的光谱线之间; 在 335~400 nm 处, 光谱吸收值迅速上升, 其光谱曲线超过 pH 2.0 和 pH 2.5 的光谱曲线, 在 362 与 366 nm 处达到一个较高的峰值。

2.2 反应机理

研究显示: 聚合硫酸铁絮凝剂实质上是硫酸铁在水体中水解-络合-聚合-胶凝-沉淀等转化过程的中间产物。Fe() 水解的基本反应式可写为



当溶液的 pH 值升高后, 单核羟基络离子就会生成羟基桥联的多核络合物, 基本反应式可写成



生成羟基桥联的多核络合物会部分较缓慢的发生反应



由于 Fe() 水解和羟基桥联产生多核络合物以及部分羟桥转化为氧桥等过程中发生了 -OH 的部分电子转移到 Fe³⁺, 电子在从基态能级向激发态能级跃迁时, 通常伴随着不同振动能级之间的跃迁, 因而图 1 至图 5 中电子光谱不是线状光谱而是带状光谱, 且主峰中夹杂着精细结构, 这些精细结构的包络线就表现为光谱的带状吸收峰。

对于含铁量为 0.5 mol·L⁻¹ 的硫酸铁溶液, 结合汤鸿霄^[8] 对聚合形态的划分, 可作如下假设, 当溶液的 pH 值小于 2.0 时, 是 Fe() 水解生成多核络合物或低聚物的范围, 其形态一般可写为 Fe_x(OH)_y^{(3x-y)+}; 当 Fe 原子间的羟基桥联转化为氧桥时, 形态可写为 Fe_xO_z(OH)_y^{(3x-2z-y)+}; 其中 Fe 的聚合度 x 值大约在 10 以内, 对应于图 2 中 200~370 nm 范围内的吸收峰。当溶液的 pH 值在 2.0 和 2.7 之间时, 是 Fe() 水解生成中聚物的范围, Fe 的聚合度 x 值大约在 10² 以内, 对应于图 1 中 370~700 nm 范围内的吸收峰。当 pH 值大于 2.7 时, Fe 的聚合度 x 值大约在 10² 数量级以上, 成球形, 直径大于 2~4 nm, 且短时间内发生凝胶, 难以用紫外-可见分光光度计进行光谱扫描。由于实际应用中 pH 值大于 2.7 时, 絮凝效果差, 在这里不加以探讨。在 pH 值为 2.0 附近有较好的絮凝效果, 在于此时起絮凝作用的不仅有电中和作用, 还有吸附网捕作用。

2.3 絮凝除浊、除色效果比较

为进一步验证 2.2 节中的研究结果, 本文进行了絮凝除浊、除色效果比较实验。在浊度为 100 NTU, 色度为 678 的 1.0 L 模拟废水中, 分别投加不同 pH 的聚合硫酸铁絮凝剂, 投加量为 5.0 mg·L⁻¹ (以 Fe 计), 进行烧杯实验, 实验结果

见图 8。在 pH 值 1.0~2.0 之间,随着 pH 上升,除浊、除色效果增加,在 pH 值为 2.0 时,除浊、除色效果最好。在 pH 值为 1.5~2.0 之间和 2.0~2.3 之间也有较好的效果,原因在于聚合硫酸铁絮凝剂起絮凝作用的主要是低聚物,即对应于图 6 中 200~370 nm 范围内成分。由图 6 知,随 pH 值升高,产物向中高聚物转化,表现为 370~400 nm 范围内对应产物吸收值增加,在 400~700 nm 范围内光谱红移,吸收值增加明显。当 pH 继续上升,达到 2.5 及其以上时,除浊、除色效果降低很明显。

3 结 论

本文利用紫外-可见吸收光谱研究了聚合硫酸铁絮凝剂的絮凝形态和性能,可得出以下结论。

(1) 当 pH 值在 1.0~2.5 范围内,随着 pH 升高,在 200~1100 nm 范围内所有峰的吸收值均增加;当 pH 大于 2.5 时,随着 pH 上升,在 200~1100 nm 处所有峰的吸收值并不总是增加,有些波段光谱吸收值反而下降,甚至明显下降。例如,当 pH 值升高到 2.7 时,在 200~335 nm 处,光谱吸收值下降,其光谱曲线出现不同程度的回落;在 335~400 nm 处,光谱吸收值再上升,其光谱曲线相继超过 pH 2.0 和 pH 2.5 的光谱曲线。

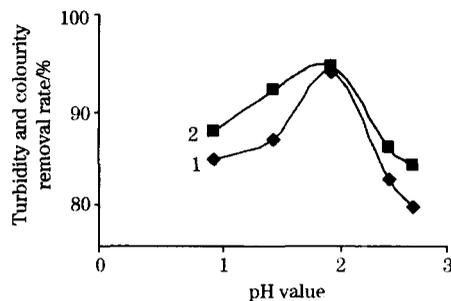


Fig 8 Effect of different pH value

1: Colourity; 2: Turbidity

(2) 在 pH 值为 2.0 时,絮凝效果最好;在 pH 值为 1.5~2.0 之间和 2.0~2.3 之间也有较好的絮凝效果;当 pH 高于 2.5 后,絮凝效果明显降低。

(3) 在 200~400 nm 处,不同 pH 的聚合硫酸铁絮凝剂的光谱曲线变化与絮凝效果有一定的对应关系。本研究对于聚铁类絮凝剂的优势絮凝形态的分析和鉴定有潜在应用前景,由于 Fe^{3+} 的顺磁性,现行的用于絮凝剂形态研究的核磁共振难以用于聚铁的形态研究,本文探索利用紫外可见光谱法研究聚铁絮凝剂的优势絮凝形态的分析和鉴定,具有重要的实际意义。

参 考 文 献

- [1] 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): 143.
- [2] ZHENG Huai-li(郑怀礼). Biological Flocculants and Flocculent Technologies(生物絮凝剂与絮凝技术). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2004.
- [3] ZHENG Huai-li, LIU Ke-wan(郑怀礼, 刘克万). Technology of Water Treatment(水处理技术), 2004, 30(6): 315.
- [4] ZHENG Huai-li, LONG Teng-rui, YUAN Zong-xuan(郑怀礼, 龙腾锐, 袁宗宣). Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control(环境污染治理技术与设备), 2000, 1(5): 21.
- [5] ZHANG Xing-hua, ZHOU Li-yun, TANG Min(章兴华, 周丽芸, 汤敏). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(1): 39.
- [6] ZHENG Huai-li, GAO Jie, YU Zhen-lan(郑怀礼, 高杰, 余桢澜). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(4): 581.
- [7] ZHANG Xing-hua, ZHAO Ya-ming, FAN Hong, et al(章兴华, 赵亚明, 范红, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(4): 577.
- [8] Tang X H, et al. The Differences of Behaviour and Coagulating Mechanism between Inorganic Polymer Flocculants and Traditional Coagulants. Chemical Water and Wastewater Treatment. Springer-Verlag, 1996. 83.
- [9] SUN Deng-ming, JI Fang(孙登明, 计芳). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(2): 351.
- [10] Ali A. Ensafi, Keyvanfard M. Spectrochimica Acta Part A, 2002, 58: 1567.
- [11] Chinese Environmental Protection Agency(国家环保局编). Analysis Method for Monitoring Water and Waste(Fourth Edition)(水和废水监测分析方法, 第4版). Beijing: Environmental Science Press in China(北京: 中国环境科学出版社), 2002. 346.

Study on the Spectrum of the Flocculent Conformation of Polymer Ferric Sulfate Flocculants

ZHENG Huai-li^{1,2}, PENG De-jun¹, HUANG Xiao-hong¹, LIU Hong¹

1. College of Chemical and Chemistry Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China

2. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, China

Abstract In the present paper, the flocculent conformation and qualities of polymer ferric sulfate flocculants were studied by the ultraviolet-visible spectrum. The spectra of polymer ferric sulfate flocculants at different pH values, the microcosmic flocculent conformation of polymer ferric sulfate flocculants corresponding to some peaks in the spectrum, the reaction mechanism and the effects of different pH value on turbidity and colour removal and described. The absorbance of peaks in the wavelength range of 200-1 100 nm all increased with pH value rising from 1.0 to 2.5. The absorbance of peaks in the wavelength range mentioned above did not continuously increased with pH value rising above 2.5, and some of them are even decreased apparently. The flocculent effects of turbidity and colour removal on stimulant waste water is optimum at pH 2.0. When pH value is in the range of 1.5 to 2.0 and 2.0 to 2.3, the flocculent effects are also better. However, the flocculent effect is decreased apparently when pH value is over 2.5. The change in the spectral curve of the different pH polymer ferric sulfate flocculants is corresponding to the flocculent effects of turbidity and colour removal on stimulant waste water to some extent. The research method has potential application prospect for the better flocculation conformation analysis and identification of the polymer ferric flocculants. And it can provide some easy and actable methods for the flocculation conformation analysis and identification of high polymer ferric flocculants.

Keywords Polymer ferric sulfate; Flocculant; Flocculent conformation; Spectral analysis

(Received Aug. 2, 2006; accepted Oct. 28, 2006)