

聚合氯化铁絮凝处理低温低浊水的研究

王红宇^{1,2} 李久义³ 栾兆坤³ 刘维屏¹

(1. 浙江大学环境科学研究所, 杭州 310029; 2. 浙江工业大学建筑工程学院, 杭州 310014;
3. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要 通过聚合氯化铁(PFC)对高岭土悬浮颗粒的絮凝试验中浊度和 Zeta 电位的测试,发现低温时在相同的 PFC 投药量下随着碱化度(B)的增大,Zeta 电位减小;在达到相同的浊度去除,低温时 PFC 的投加量要小于常温时,在相同的药剂投加量低温时 Zeta 电位要高于常温时;温度降低 PFC 水解和沉淀速度减小,使得 PFC 水解中间体更易与污染物反应,同时增强了电中和能力,减少了 PFC 的用量;温度的降低使得 PFC 的多核羟基络合物中间体水解程度减小而保持形态的时间延长,所以 PFC 比传统混凝剂 FeCl₃ 处理低温低浊水更有效。

关键词 聚合氯化铁 低温低浊 絮凝 Zeta 电位

Study on the flocculation of low temperature and low turbidity water by polyferric chloride

Wang Hongyu^{1,2} Li Jiuyi³ Luan Zhaokun³ Liu Weiping¹

(1. Institute of Environmental Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029;
2. College of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014;
3. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry,
Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085)

Abstract The turbidity and Zeta potential were analyzed by flocculation kaolin with polyferric chloride (PFC). The experimental results showed that the Zeta potential decreases with the increase of B under the same dose of PFC at low temperature. The dose of PFC at low temperature is less than at normal temperature when the same removal efficiency of turbidity. A diminished rate of hydrolysis and precipitation means that cationic intermediate species are more available for interaction with contaminants. Low temperature enhances the charge neutralizing ability of hydrolyzing metal coagulants and necessitate a reduction in dose. The fact that the effectiveness of preformed metal polymers improves with decreasing temperature may also be accounted for by a prolonged duration of polymeric species at low temperature. Therefore, PFC is more effective than FeCl₃ when the low temperature and low turbidity water are treated.

Key words polyferric chloride; low temperature and low turbidity; flocculation; Zeta potential

温度是水处理过程中重要的影响因素之一。在污水处理中,低温抑制生化反应中的活性污泥的生长;在给水处理中,低温影响着絮凝作用,使出水水质难以达标。为了提高絮体的沉降性能,在低温时,通过加入粘土、活性硅和有机高分子化合物等方法都未能很好解决传统絮凝剂的效能。实验研究表明^[1],在常温下出水浊度达标的铝盐投加范围内,在温度低于 5℃ 尤其是在 0.5℃ 时,在 0~140 mg/L 的 Al 投加范围内,浊度去除都不能达标而且随着铝投加量的增大导致剩余浊度和残余铝含量大幅度增加。Dempsey 等^[1]比较了铝盐和聚合氯化铝在不同温度下(1℃ 和 22℃)去除高岭土浊度,铝盐形成的

絮体在 1℃ 的沉降速度比 22℃ 小,在 2 个温度下形成的絮体沉降速度都比聚合氯化铝小很多,这与铝的形态有关,铝盐形成含水的无序沉淀的密度与水接近,而聚合氯化铝是以 Al₁₃聚集体为主要成分,它可形成非常有序而且密度很大的絮体。虽然研究表明无机高分子絮凝剂在低温时很有效,但还不清楚是物理效应还是化学效应。同时铝盐在环境中具有

基金项目:国家“十五”科技攻关项目(2002BA806B04-01B);国家自然科学基金资助项目(50178067)

收稿日期:2003-09-24;修订日期:2003-11-08

作者简介:王红宇(1970~),男,硕士研究生,研究方向:水污染控制化学。E-mail:hywang1970@126.com

一定的生物毒性,并且与老年痴呆症的发生有一定的相关性^[3],对此许多国家都对饮用水中的残余铝含量作出限制,因此,铁盐絮凝剂的发展得到广泛的重视。

本研究选择聚合氯化铁(PFC)作为絮凝剂,PFC是在聚合氯化铝的基础上发展起来的新型的具有多羟基、氧桥化、高正电荷、高聚合的无机高分子絮凝剂。在一般铁盐溶液中存在有 Fe^{3+} 、 $Fe(OH)_2^+$ 、 $Fe_2(OH)_4^{2+}$ 等形态,如果向溶液中加入碱,在 $B(OH/Fe)$ 摩尔比为0.3左右时,溶液呈黄色,并且经过一段时间会出现沉淀;当 B 超过0.4~0.6后,溶液转向红褐色,并可稳定相当长时间而不发生沉淀,这时溶液中生成的是铁的多核络合物或高聚物;在 B 为1.0左右时,是 $Fe()$ 水解生成多核络合物或低聚物的范围;当 B 超过1.5~2.0后, $Fe()$ 水解产物进一步聚合或聚集成为高聚物以至溶胶^[4]。

1 材料与方法

1.1 主要仪器

JTY型混凝试验搅拌器(北京岱远测控技术开发中心);2100N浊度仪(美国HACH公司);Zeta电位分析仪(英国Malvern公司);ORION pH计(美国ORION公司)。

1.2 PFC的制备^[5]

在一定浓度的 $FeCl_2$ 溶液中加入适量盐酸(用来调节碱化度)和 $NH_4H_2PO_4$ 溶液(作为稳定剂),用 $NaClO_3$ 溶液氧化,待 Fe^{2+} 离子完全氧化后熟化24h即得PFC。分别测试 Fe^{3+} 浓度、碱化度(B)。

1.3 絮凝实验

分别在低温(4)和常温下用高岭土配制浊度为5 NTU左右的模拟水样,加入一定量的PFC絮凝剂,快搅(200 r/min)2 min后转入慢速搅拌(40 r/min),搅拌10 min后停止,静置沉降30 min后取上清液测浊度,快搅后立即测试Zeta电位(测5次取平均值)。

2 结果与讨论

2.1 常温下PFC的絮凝除浊

分散在水中的微粒因具有分散稳定性而不能有效地与水分离。为破坏其分散稳定性,必须借助于絮凝剂的投加。絮凝剂的水解聚合形态可强烈地吸附在颗粒表面发生专属化学作用而达到电中和作

用,同时水解产生的沉淀物发挥网捕卷扫作用使微粒转入沉淀。一般传统絮凝剂如 $FeCl_3$ 等因其水解聚合形态较少、分子量低等原因处理低浊水的效果不理想,这就需要具有多种多核羟基络合物中间体的新型无机高分子絮凝剂来处理。

图1表示不同 B 值PFC在常温($T=20$)下的絮凝除浊($pH=7$),可以看出,在相同的投药量下 $FeCl_3$ 絮凝时的剩余浊度最高(大于0.35 NTU),而PFC的絮凝随着 B 值的升高剩余浊度有增大的趋势,当 $B=0.38$ 时剩余浊度可降低至0.2 NTU左右。 $B=0.70$ 时除浊能力下降是由于单铁原子所带平均正电荷较低,就需要更多的加药量来电中和带负电的胶体颗粒。

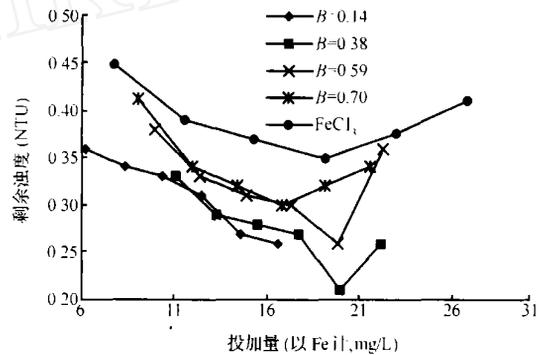


图1 不同 B 值的PFC絮凝除浊 ($T=20$,原水浊度为5 NTU)

Fig. 1 The change of turbidity by PFC with of different B ($T=20$)

在某种意义上Zeta电位变化曲线的斜率可以评价絮凝剂的电中和能力,斜率愈高则增加絮凝剂的电中和能力愈高。图2表示PFC絮凝除浊的Zeta电位变化情况,可以看出,在Zeta电位为零时剩余

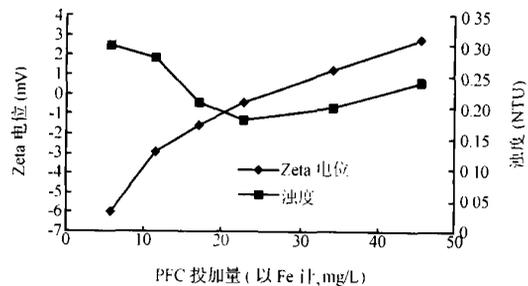


图2 PFC($B=0.45$)絮凝除浊时Zeta电位的变化 ($T=15$,原水浊度为5 NTU)

Fig. 2 The change of Zeta potential by flocculation of PFC ($T=15$, $B=0.45$)

浊度最低,说明电中和作用显著,比较 Zeta 电位以零为界限的两段曲线的变化斜率可以看出,在低投药区的斜率大于高投药区,说明在中性条件下低投药区的絮凝电中和作用要高于高投药区,在高投药区(22~46 mg/L)的剩余浊度随着投药量的增加变化不大,都小于 0.25 NTU,说明了 PFC 在高投药量时由于高分子架桥和产生的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的网捕卷扫和电中和同时在发挥重要作用。

2.2 低温下 PFC 的絮凝除浊

图 3、图 4 为不同 B 值 PFC 絮凝除浊时 Zeta 电位和浊度的变化($\text{pH}=7$),从图 3 可以看出,在相同的 PFC 投药量下,随着 PFC 的 B 值的增大,Zeta 电位减小,说明了 PFC 在中性条件下 B 值的提高减弱了电中和的能力。从图 4 看出,在达到最大浊度去除的 PFC 用量不同, $B=0.31$ 时 PFC 用量最小, $B=0.6$ 时最大,而 $B=0.74$ 的去除效果要优于 $B=0.6$,结合 Zeta 电位的变化说明随着 PFC 的 B 值的增大,电中和的能力减弱,除浊能力下降,而 $B=$

0.74 时水解产生的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的网捕卷扫发挥作用,使除浊能力有所提高,但投药量相应增大。

实验中还发现在达到相同的浊度去除,低温时 PFC 的投加量要小于常温时,在相同的药剂投加量低温时 Zeta 电位要高于常温时。这是由于温度的降低使得水的黏度增大,温度从 20 降至 4 时,水的黏度增加 55%,降至 0 时水的黏度增加 78%^[6]。根据 Stokes 定律,水的黏度降低使得胶体颗粒物的沉降速度减小,因此,在低温情况下沉淀池的体积较常温时要增大 50%~80% 以适应低温时颗粒物的沉降速度。水的黏度增大使得 PFC 的水解和形成沉淀的速度减小,PFC 的多核羟基络合物中间体保持形态的时间延长,增强 PFC 水解产物的电中和能力。许多研究表明,温度降低使得絮体变小,但忽略了药剂的用量影响,低温对絮体大小的影响远小于药剂用量的影响,在低温时,颗粒物尺寸和絮体沉降速度的减小也可能是由于絮凝剂投加量过高导致的结果。

3 结 论

低温时 PFC 絮凝剂水解和沉淀速度的减小使得 PFC 水解中间体更易与污染物反应,同时增强了电中和能力,减少了 PFC 的用量。由于温度的降低使得无机高分子絮凝剂 PFC 的多核羟基络合物中间体水解程度减小而保持形态的时间延长。所以无机高分子絮凝剂 PFC 比传统混凝剂 FeCl_3 处理低温低浊更有效。

参 考 文 献

- [1] Dempsey B. A., et al. Temperature effects on coagulation process using salt of aluminum. The 47th Annual Meeting of the International Water Conference. Pittsburg, Pennsylvania, 1998
- [2] Leprince A., Fiessinger F., Bottero J. Y. Polymerized iron chloride: An improved inorganic coagulant. Journal American Water Works Association, 1984, 76: 93~97
- [3] 崔蕴霞,肖锦. 铝盐絮凝剂及其环境效应. 工业水处理, 1998, 18(3): 6~9
- [4] 汤鸿霄. 无机高分子絮凝剂的基础研究. 环境化学, 1990, 9(3): 1~12
- [5] 王红宇,孟军,贾智萍,等. 氧化法制备聚合氯化铁絮凝剂的氧化速率及其形态分布. 环境化学, 2002, 21(6): 539~545
- [6] Camp T. R., et al. Effects of temperature on rate of floc formation. Journal American Water Works Association, 1940, 32: 1913~1927

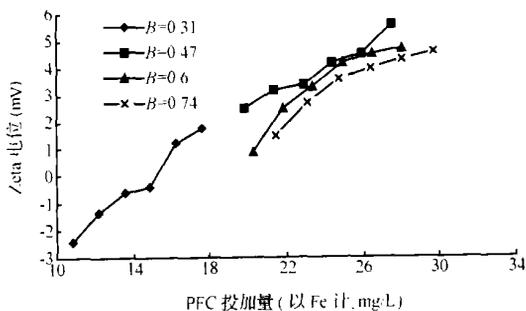


图 3 不同 B 值 PFC 絮凝除浊时 Zeta 电位的变化
($T=4$, 原水浊度为 5 NTU)

Fig. 3 The change of Zeta potential by PFC with different B ($T=4$)

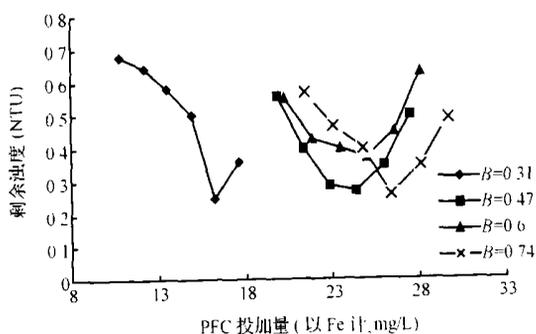


图 4 不同 B 值 PFC 的絮凝除浊
($T=4$, 原水浊度为 5 NTU)

Fig. 4 The change of turbidity by PFC with different B ($T=4$)