

聚磷硫酸铁的形貌结构与絮凝机理

郑怀礼¹, 张会琴¹, 蒋绍阶¹, 李 方², 焦世珺¹, 房慧丽¹

1 重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045

2 四川大学化学学院, 四川 成都 610064

摘 要 采用红外(FTIR)、X射线衍射(XRD), 确定了聚磷硫酸铁(PPFS)的结构组成, PPFS是一种高电荷的多羟基多核络合物, 电镜扫描(SEM)表征分析, PPFS具有簇状类珊瑚礁立体网状的形貌结构; 混凝烧杯试验说明, PPFS在絮凝时不是以电中和机理为主, 吸附架桥和网捕卷扫作用才是它具有优异混凝效果的主要原因, zeta电位值证实了该推测。PPFS的絮凝机理可能是: 电中和作用能有效地降低水中胶体的 ζ 电位致使胶体脱稳, 之后PPFS发挥吸附架桥作用、网捕及卷扫作用最终有效地去除污水中的各种物质, 所以PPFS是电中和、吸附架桥和网捕卷扫几种作用的综合体现。

关键词 聚磷硫酸铁; 形貌结构; 絮凝机理; zeta电位

中图分类号: X703; O643 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)05-1409-05

引 言

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^[1, 2], 聚磷硫酸铁(PPFS)是在聚合硫酸铁(PFS)基础上合成的一种新型无机高分子复合絮凝剂。由于PPFS的水解反应, 桥连作用增加, 产生了新一类高电荷的带磷酸根的多核中间络合物^[3-5], 与PFS相比, PPFS具有用量省、除浊率高、对COD和TP的去除率高、对水体pH值影响小等优点^[6, 7]。目前, 国内对这类絮凝剂的研究偏重于性能和应用研究, 对其机理尚缺乏全面深入的科学论证, 鲜有人通过实验对其絮凝机理进行深入研究, 从而影响着这类絮凝剂向更高阶段发展^[8]。本文采用FTIR, XRD, SEM, zeta电位分析仪等现代分析测试手段对PPFS的形貌结构、絮凝形态、zeta电位等进行了测定, 分析研究羟基、磷酸根与铁之间的相互作用, 探讨PPFS的形貌结构和絮凝机理。在形态结构分析中, 红外光谱等分析发挥了重要作用, 通过这些测试手段, 可揭示具有优异絮凝效能PPFS的内在结构本质, 这样有利于其产业化和在水处理领域得到应用。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

收稿日期: 2010-07-13, 修订日期: 2010-10-23

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项项目(2009ZX07424-004), 国家自然科学基金项目(20777095)和重庆市工业发展资金项目(产研专项)资助

作者简介: 郑怀礼, 1957年生, 重庆大学城市建设与环境工程学院教授, e-mail: zhl@cqu.edu.cn

©1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

日本IR Prestige 21傅里叶变换红外光谱分析仪, KBr压片; 日本理学D-max-3C X射线衍射仪, Cu靶, $K\alpha$ 辐射源($\lambda = 0.154\ 05\ \text{nm}$), 管电压46 kV, 电流100 mA, 扫描角度范围为 $5^\circ \sim 75^\circ$, 速度 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 应用MDI Jade5.0软件对其图谱中的各个峰值和X射线衍射标准卡片软件库进行匹配分析; 捷克VEGA II LMU扫描电子显微镜, 喷金预处理, 扫描PFS和PPFS的形貌结构; 深圳ZR4-6混凝试验搅拌机用于絮凝试验, 并在快搅结束时立即采用英国zetasizer Nano ZS90纳米粒度及zeta电位分析仪测其zeta电位值, 絮凝结束后沉降30 min, 采用德国LiquiTOC总有机碳分析仪测其TOC值, 美国DR2800 COD仪测其COD值。

七水硫酸亚铁(工业级); 氯酸钠(NaClO_3), 无水磷酸氢二钠(Na_2HPO_4), 浓硫酸(H_2SO_4), 氢氧化钠(NaOH)购自国药集团北京化学试剂公司, 所有试剂均为分析纯。

七水硫酸亚铁(工业级); 氯酸钠(NaClO_3), 无水磷酸氢二钠(Na_2HPO_4), 浓硫酸(H_2SO_4) 氢氧化钠(NaOH) 购自国药集团北京化学试剂公司, 所有试剂均为分析纯。

1.2 聚磷硫酸铁的制备

取一定量的七水硫酸亚铁于烧杯中, 加入一定体积的浓硫酸进行酸化, 在 60°C 水浴条件下进行磁力搅拌, 同时加入一定量的氯酸钠氧化30 min, 再放入加热套中高温水解, 水解10 min左右加入氢氧化钠, 20 min左右加入磷酸氢二钠, 30 min左右时得深红棕色液体产品, 熟化24 h即得

PPFS, PFS 中不加磷酸氢二钠, 其他反应条件一样。

1.3 絮凝试验

实际废水: 微污染水(嘉陵江某取水口)。原始 TOC 为 4.87 mg · L⁻¹, COD 为 40.00 mg · L⁻¹, zeta 电位值为 -12.63 mV。

试验方法: 取 1.0 L 废水, 设置六联电动搅拌器搅拌速度及时间: 300 r · min⁻¹ 搅拌 2 min(快搅结束时立刻测定 zeta 电位值), 150 r · min⁻¹ 搅拌 3 min, 40 r · min⁻¹ 搅拌 5 min, 投药计时。沉降 30 min 后, 取上清液, 试验测得 TOC 和 COD。

2 结果与分析

2.1 PFS 和 PPFS 絮凝剂的结构表征

2.1.1 PFS 和 PPFS 絮凝剂的红外光谱分析

用 KBr 压片, 在 400~4 000 cm⁻¹ 范围内测定 PFS 和 PPFS 的红外光谱, 见图 1。

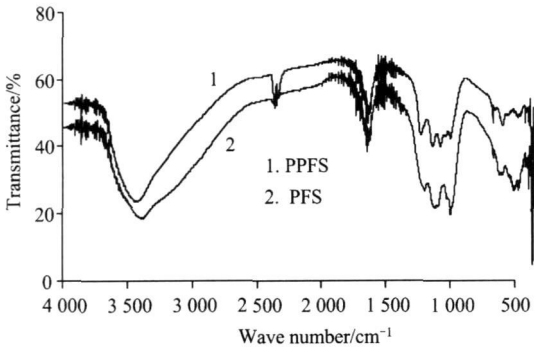


Fig 1 FTIR spectra of PPFS and PFS

由图 1 可见, 在 PFS 和 PPFS 在 3 200~3 400 cm⁻¹ 之间有一强的宽吸收峰, 是聚合铁中与铁离子相连的 -OH 和样品中吸附水分子中的 -OH 基团的伸缩振动产生的吸收峰, 在波数 1 600~1 700 cm⁻¹ 之间为典型的 -OH 及水分子中 -OH 的弯曲振动产生的吸收峰^[9], 说明 PFS 和 PPFS 中可能含有结构水和吸附水, 有结构羟基存在。

据报道, 在 850~880 cm⁻¹ 处的吸收峰为 Fe—OH—Fe

的弯曲振动吸收峰, 在 1 000, 670, 420 cm⁻¹ 附近出现的分别为表面和整体 Fe—OH 弯曲振动吸收, 说明有聚合态存在, 有铁和羟基结构^[10]。

SO₄²⁻ 为四面体结构, 其中只有对称伸缩振动和面外弯曲具有红外活性。研究表明^[10, 11]: 与金属配位的 SO₄²⁻ 在 900~1 250 cm⁻¹ 区域内有特征吸收峰。红外光谱图中 2 359 和 2 149 cm⁻¹ 吸收峰应为 HSO₄⁻ 的吸收而产生, 在 1 229 cm⁻¹ 为 SO₄²⁻ 的对称伸缩振动。此外, 1 138 和 1 130 cm⁻¹ 为 SO₄²⁻ 的特征频率。

结合硫酸盐和磷酸盐的红外特征频率, 可以看到 PPFS 波数为 900~1 200 cm⁻¹ 峰的变化明显, 其形态不同于 PFS, 1 028, 1 051, 1 087, 1 178, 594 cm⁻¹ 处 PO₄³⁻ 的离子团特征吸收峰宽, 且吸收较强大^[12], 说明 PFS 和 PO₄³⁻ 复合后, 水解络合 Fe³⁺ 与共存的 PO₄³⁻ 发生反应生成 Fe—PO₄ 等新一类聚合物。

由红外光谱分析可以推知, PFS 表面可能生成了多羟基硫酸铁的活性物质, 在 PPFS 中, 由于 PO₄³⁻ 参与了聚合, 可能生成新一类高电荷的多羟基多核络合物。

2.1.2 PFS 和 PPFS 絮凝剂的 X 射线粉末衍射(XRD)分析

为进一步研究 PFS 和 PPFS 的结构, 对其进行了 X 射线粉末衍射分析。其图谱见图 2, 匹配分析结果见表 1。

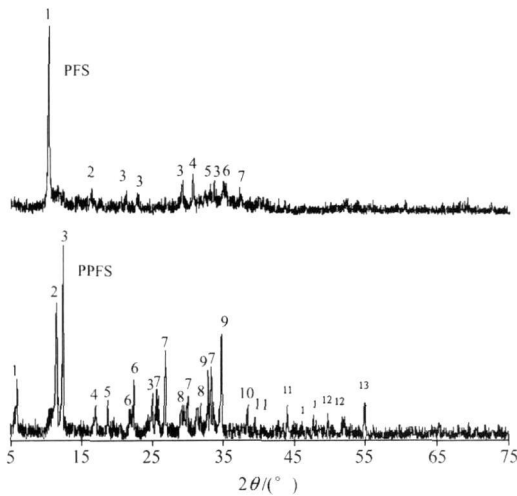


Fig 2 XRD patterns of PPFS and PFS

Table 1 Data of X-ray powder diffraction peak of PPFS and PFS

编号	推测物质(PFS)	对应标准 PDF 图谱	推测物质(PPFS)	对应标准 PDF 图谱
1	Fe ₂₊₂ (SO ₄) ₃ · 9H ₂ O	27-0254	Fe ₉ (PO ₄) ₄ (OH) ₁₅	22-0283
2	FeSO ₄ · 4H ₂ O	16-0699	Fe(H ₂ PO ₄) ₃	14-0474
3	Fe ₂ (SO ₄) ₃ · 11H ₂ O	17-0160	Fe ₂ (SO ₄) ₃ · 8H ₂ O	08-0063
4	Fe ₆ S ₈ O ₃₃ · 2H ₂ O	21-0926	Fe ₂ (SO ₄) ₃ · H ₂ SO ₄ · 8H ₂ O	08-0082
5	Fe(SO ₄)(OH) · 6H ₂ O	35-0719	Fe ₂₊₃ (PO ₄)(SO ₄)(OH) · 5H ₂ O	42-1364
6	FeH(SO ₄) ₂ · 4H ₂ O	27-0245	Fe ₃ (SO ₄) ₄ · 14H ₂ O	34-0144
7	Fe ₄ SO ₄ (OH) ₁₀	19-0630	FeH ₂ P ₃ O ₁₀	36-0319
8			Fe(SO ₄)(OH) · 6H ₂ O	35-0719
9			FeFe ₂ (PO ₄) ₂ (OH) ₂ · 4H ₂ O	26-1138
10			Fe(H ₂ PO ₄) ₃	14-0566
11			Fe ₄ (PO ₄) ₃ (OH) ₃	42-0429
12			FePO ₄ · 2H ₂ O	33-0667
13			Fe ₄ H ₃₃ P ₁₅ O ₄₅ · 6H ₂ O	31-0625

由图 2 和表 1 可知, 在 PFS 衍射线图谱中较好地保留了硫酸铁的衍射峰, 还出现许多新的羟基硫酸铁衍射峰, 还有硫酸铁的聚合物等, 说明 PFS 絮凝剂表层可能生成了具有巨大的表面积和高混凝吸附活性的羟基铁化合物^[8]。而在 PPFS 中因为加入 PO_4^{3-} 的加入, 出现了许多有关磷酸盐的峰值, 并有羟基磷酸盐和聚合磷酸盐的物质存在, 并且 PPFS 中有 PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , OH^- 相互结合的新物相生成 $\{\text{Fe}_{2+3}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}$, 说明 PPFS 是在聚合硫酸铁 (PFS) 基础上合成的一种新型无机高分子复合絮凝剂, PO_4^{3-} 能影响 Fe^{3+} 的水解反应, 增加桥连作用, 形成多核络合物, 使得 PPFS 的聚合度增加, 提高其絮凝速度和絮凝能力。

2.1.3 PFS 和 PPFS 絮凝剂扫描电镜 (SEM) 分析

为进一步分析 PFS 和 PPFS 的形貌结构, 通过电镜扫描, 对 PFS 和 PPFS 进行了比较, 结果见图 3。如图 3 所示, PFS 表面无定形化, 并呈层状叠加结构^[9], 生成的羟基硫酸铁等活性组分使层与层之间包裹较为致密, 说明 PFS 絮凝剂表层生成了具有巨大的表面积和高混凝吸附活性的羟基铁化合物^[9]。而 PPFS 中由于加入 PO_4^{3-} , 使得其水解桥连作用增加, PO_4^{3-} 取代了 PFS 表面的部分羟基, 并有一部分 PO_4^{3-} 穿插在 PFS 层与层之间, 所以在 PFS 表面生成新一类高电荷的带磷酸根的多核中间络合物, PFS 层与层之间由于 PO_4^{3-} 穿插介入, 使得 PFS 表面变得蓬松, 层与层之间不再致密, 这使得 PPFS 呈空间网状交联, 聚集体呈簇状类珊瑚礁结构。PPFS 这种交联紧密的独特空间立体网状结构, 使其具有表面积大、吸附能力强的特点, 这样更有利于网捕和吸附水中的小颗粒, 从水中将胶体和悬浮物颗粒清扫下来, 形成絮状沉淀。

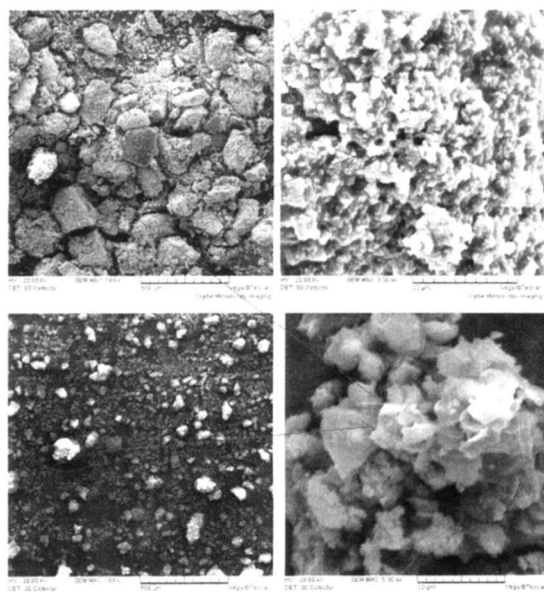


Fig 3 SEM picture of PPFS and PFS

2.2 PPFS 絮凝试验

2.2.1 投加量对 PPFS 絮凝性能的影响

由图 4 可知, 随着 PPFS 投加量 (固定 $n_{\text{P}}/n_{\text{Fe}} = 0.30$) 的增加, 微污染原水中的 zeta 电位值在增加, 在投加量为 0.40

$\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 zeta 电位接近于 0 mV, 但此时 TOC 和 COD 的去除并不是最好的, 而是在投加量为 0.20 $\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 时达到最佳, 此时 TOC 为 2.75 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, COD 为 5.50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, zeta 电位却为 -9.56 mV, 由图 4 可知, PPFS 在一定程度上降低了微污染水中微粒的表面电荷, 由电位变化趋势可知, PPFS 的电中和程度与混凝效果有一定的关系, 但并不是 zeta 电位越接近 0 mV 絮凝效果越好, 而是达到一定的电位值后, 絮凝效果反而变差。

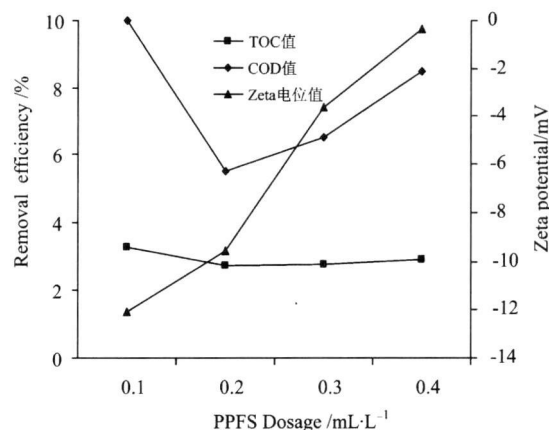


Fig 4 Effect of dosing quantity on the TOC, COD and zeta potential

2.2.2 $n_{\text{P}}/n_{\text{Fe}}$ 对 PPFS 絮凝性能的影响

由图 5 可知, 随着 $n_{\text{P}}/n_{\text{Fe}}$ (固定 PPFS 投加量为 0.20 $\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$) 的增加, 微污染原水中的 zeta 电位值先升后降, 这可能与 PO_4^{3-} 置换聚合铁中的 OH^- , 在铁原子间架桥形成高价的多核络合物有关^[13]。由于 $\text{Fe}-\text{PO}_4^{3-}-\text{Fe}$ 桥键的作用, 使得 Fe^{3+} 多核聚合态增加, 卷扫絮凝、网捕能力以及架桥吸附作用增加, 当 $n_{\text{P}}/n_{\text{Fe}}$ 为 0.30 时去除效果最好。当继续增加 $n_{\text{P}}/n_{\text{Fe}}$ 的含量时, 水湾中游离态的 PO_4^{3-} 增加, 对水中带负电的胶体有排斥作用, 导致 zeta 电位降低, 絮凝性能下降。

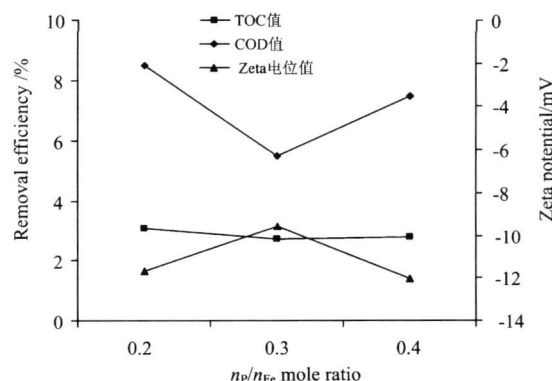


Fig 5 Effect of $n_{\text{P}}/n_{\text{Fe}}$ on the TOC, COD and zeta potential

2.2.3 PPFS 水解产物和微污染水中胶体的表面电性

由图 4 和图 5 可知, PPFS 对胶粒并非能起到决定性的电性中和作用, 但絮凝实验结果却又表明 PPFS 处理效果很好, 说明 PPFS 在絮凝时不是以电中和机理为主, PPFS 的电镜扫描也证实其簇状类珊瑚礁空间立体网状结构使得它具有

表面积大、吸附能力强的特点,所以 PPFS 的吸附架桥及网捕卷扫作用才是它具有优异絮凝效果的主要原因。由此推知,PPFS 在絮凝时虽然不是以电中和机理为主,但它在处理微污染水时能有效地降低水中胶体的 ζ 电位发生电性中和反应致使胶体脱稳,之后 PPFS 发挥卷扫、网捕及吸附架桥作用最终有效地去除微污染水中的各种物质^[14],所以 PPFS 是电中和、吸附架桥和网捕卷扫几种作用的综合体现。

3 结 论

(1) 采用 FTIR 初步确定了 PPFS 的组成结构; XRD 进一步证实了 PPFS 具有新的物相结构; SEM 表征分析可知,

PPFS 具有簇状类珊瑚礁立体网状结构。推知,PPFS 是一类高电荷的多羟基多核络合物。

(2) 混凝烧杯试验中,通过 PPFS 不同投加量试验得出,PPFS 在絮凝时不是以电中和机理为主,吸附架桥及网捕卷扫作用才是它具有优异絮凝效果的主要原因;通过 PPFS 不同 n_p n_{Fe} 试验得出, PO_4^{3-} 置换聚合铁中的 OH^- , 在铁原子间架桥使得 Fe^{3+} 多核聚合态增加,卷扫絮凝、网捕能力以及架桥吸附作用增加,但过量的 $n_{PO_4^{3-}}$ 会影响 PPFS 的 zeta 电位和絮凝性能。

(3) PPFS 的絮凝机理可能是电中和、吸附架桥和网捕卷扫几种作用的综合体现。

References

- [1] LI Feng-ting(李凤亭). Industrial Water Treatment (工业水处理), 2002, 22(1): 5.
- [2] Jordan Jacqueline A, Verhoff Ashley M, Morgan Julie E, et al. In Vitro Cellular & Developmental Biology-Animal, 2009, 45(10): 602.
- [3] Lei G Y, Ma J, Guan X H, et al. Desalination, 2009, 247(1-3): 518.
- [4] Liang Z, Wang Y X, Zhou Y, et al. Water Science and Technology, 2009, 59(6): 1129.
- [5] Voegelin A, Kaegi R, Frommer J, et al. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2010, 74(1): 164.
- [6] Wei J C, Gao B Y, Yue Q Y, et al. Journal of Hazardous Materials, 2009, 165(1-3): 789.
- [7] DAI Jun, LEI Hong-ying, SUN Jian-qi, et al(代 军, 雷红英, 孙剑奇, 等). Mining and Metallurgical Engineering(矿冶工程), 2008, 28(6): 41, 47.
- [8] Gregory J. Journal of Environmental Sciences-China, 2009, 21(1): 2.
- [9] XU Hao-long, WANG Chang-zhi, ZHANG Yi-dan(徐灏龙, 王长智, 章一丹). Water & Wastewater Engineering (给水排水), 2009, 35: 319.
- [10] YU Hui, ZHU Yin-hua, LIU Chang, et al(于 荟, 朱银华, 刘 畅, 等). Chinese Journal of Catalysis (催化学报), 2009, 30(3): 265.
- [11] JIANG Fang, ZHENG Zheng, ZHENG Shou-rong, et al(江 芳, 郑 正, 郑寿荣, 等). Environmental Chemistry(环境化学), 2008, 27(5): 565.
- [12] SHI Zhen-rong, CAI Ke-qin(石振荣, 蔡克勤). Acta Petrologica Et Mineralogica (岩石矿物学杂志), 2008, 27(2): 164.
- [13] Jiao S J, Zheng H L, Chen R, et al. Journal of Central South University of Technology, 2009, 16(s1): 345.
- [14] LIU Hong, SHAO Jun, LIANG Jing, et al(刘 红, 邵 俊, 梁 晶, 等). Chinese Journal of Environmental Engineering (环境工程学报), 2008, 2(4): 476.

Topography Structure and Flocculation Mechanism of Polymeric Phosphate Ferric Sulfate(PPFS)

ZHENG Hua-li¹, ZHANG Hui-qin¹, JIANG Shao-jie¹, LI Fang², JIAO Shi-jun¹, FANG Hu-li¹

1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Regions Ecο-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, China
2. College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China

Abstract Characteristics of polymeric phosphate ferric sulfate (PPFS) were investigated using FT IR (Fourier transform infrared spectrometer), XRD (X-ray diffraction) and SEM (scanning electron microscope) in the present study. The formed PPFS structure and morphology were stereo meshwork, which was clustered and close to coral reef, synthesis of high charge density, bioactive polyhydroxy and mixed polynuclear complex PPFS. The results showed that charge neutralization of PPFS had not played a decisive role in the coagulation beaker test and the zeta potential proved that PPFS was largely affected by bridging and netting sweep. Therefore, the coagulation mechanisms of PPFS were mainly composed of charge neutralization, adsorption bridging and netting sweep mechanisms.

Keywords PPFS; Topography structure; Flocculation mechanism; Zeta potential

(Received Jul. 13, 2010; accepted Oct. 23, 2010)