

聚硅酸铁水解规律及混凝机理的探讨

付英^{1,2}, 于水利^{1*}

(1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090; 2. 德州学院, 山东 德州 253023)

摘要:以水玻璃、硫酸亚铁及氯酸钠为原料, 用共聚法制备聚硅酸铁混凝剂(PSF), 同时研究 PSF 的水解过程以及 PSF 与聚合硫酸铁(PFS)、复合铝铁(PFA)的微观品质(微观结构、形态尺寸及 Zeta 电位)及混凝性能, 并结合水解形态分布及微观品质对 PSF 的混凝机理进行初步探讨. 结果表明, PSF 是由许多链节样物种连接而成的分维数很大的敞开式枝状结构, 其平均粒径比 PFS、PFA 分别大近 5、11 倍, 而 PFS、PFA 是由一些低分维数及尺寸很小的棒状或球状形态组成, PSF、PFS 的 Zeta 电位相近, 远远低于 PFA(为 PFA 的 1/20 左右), PSF 的形态尺寸及 Zeta 电位分布不均. 在较宽的 pH 范围内(浊度为 5.5 ~ 12 NTU, UV_{254} 为 5.5 ~ 10 cm^{-1}), PSF 的混凝效果明显优于 PFS、PFA. PSF 在纯水中的水解可以代表在地表水中的水解过程. PSF 具有的特征微观品质使其在不同 pH 值范围内具有不同的水解形态分布, 导致混凝机理差异很大. 在宽泛的 pH 范围内($5 < pH < 9$), PSF 的 3 种水解形态 $Fe(OH)_3$ 、 $Fe(OH)^{2+}$ 及 Fe^{3+} 稳定存在于水体中, 是 PSF 在较宽 pH 范围内具有优异混凝性能的根本原因, 也是 PSF 同时具有增强电中和/脱稳及架桥混凝机理的内在原因. 微观品质、水解形态分布及混凝效果的对比合理解释了电中和/脱稳是混凝的前提条件, 架桥是必要条件, 二者要紧密配合才能取得高效的混凝效果.

关键词:聚硅酸铁(PSF); 水解过程; 形态分布; 微观品质; 混凝机理

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)01-0113-07

Hydrolysis Law and Coagulation Mechanism of Poly-silicic-ferric Sulfate (PSF) Coagulant

FU Ying^{1,2}, YU Shui-li¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Dezhou University, Shandong Dezhou 253023, China)

Abstract: A new type of inorganic coagulant, poly-silicic-ferric sulfate(PSF) was prepared using water glass, ferrous sulfate and sodium chlorate with co-polymerized method, and the hydrolysis process of PSF was studied. The microproperties (microstructure, size of species and Zeta potential) and coagulation performance of PSF were explored compared with polyferric sulfate(PFS) and polyferric aluminum(PFA), and coagulation mechanism of PSF was analyzed primarily using hydrolysis species distribution and microproperties. The results show that the morphology of PSF is characterized by having multi-branched structures with larger size, wider molecular weight and bigger fractal dimension, while PFS and PFA are some conglomerate of some sphere or stick shapes with almost the same molecular weight and lower fractal dimension. The average diameter of PSF is more than 5 or 11 times the size of PFS or PFA, respectively, and Zeta potential of PSF is almost equal to that of PFS but is far lower than that of PFA. The hydrolysis process of PSF in surface water can be surrogated by that in pure water. The distribution of hydrolysis species of PSF at different pH value is different due to its characteristic microproperties, which causes the distinction of coagulation mechanism. Three kinds of hydrolysis products [$Fe(OH)_3$, $Fe(OH)^{2+}$ and Fe^{3+}] in wider pH range ($5 < pH < 9$) is approximately constant, which is the essential reason that PSF has superior coagulant efficiency in water treatment with wider pH range and that the coagulation mechanism of PSF is the cooperation of enhanced charge-neutralization/destabilization and bridging. The comparison between hydrolysis species distribution and coagulation performance reveals reasonably that charge-neutralization/destabilization is the precondition and bridging is the necessary condition in coagulation process, and efficient coagulation can be obtained only by the close cooperation of that two stages.

Key words: poly-silicic-ferric sulfate; hydrolysis process; species distribution; microproperties; coagulation mechanism

复合高分子硅-金属盐类混凝剂主要是指硅铝类、硅铁类^[1~3], 硅铝类由于残余铝具有直接的生物毒性^[4], 所以硅铁类成为研究热点^[5~8]. 聚硅酸铁(PSF)是上世纪 90 年代初开发^[9]的复合高分子铁系混凝剂中的一个新品种, 制备原理是将阳离子 Fe^{3+} 盐混凝剂与阴离子高分子活化硅酸(PS)助凝剂有机结合起来, 综合了二者的各种水处理优势, 比如同时具备了 Fe^{3+} 盐的电中和及 PS 的架桥网捕功能, 具

有高效除浊、有效脱除有机物、无毒、低成本等特性. 对于 Fe^{3+} 的水解过程、规律及水解形态已经做了大量研究^[10~13], 但是到目前为止, 对高分子铁类混凝剂混凝机理的探讨主要是通过标准混凝实验、吸附

收稿日期: 2005-11-28; 修订日期: 2006-01-11

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2004CB418500)

作者简介: 付英(1970~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为混凝剂的制备及应用.

实验^[14]或微观结构^[15]来进行间接研究,对 PSF 的具体水解过程以及通过水解形态分布来探讨其混凝机理未见报道.本实验采用共聚工艺制备 PSF 混凝剂,并对其水解过程进行详细研究,同时对比 PSF 与聚合硫酸铁(PFS)、复合铝铁(PFA)的微观品质(微观结构、形态尺寸及 Zeta 电位)及混凝性能,并结合水解形态分布及微观品质对 PSF 的混凝机理进行初步探讨,以期对 PSF 混凝剂的深入开发及应用提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 主要仪器及试剂

AQ2010 浊度仪(美国),DHSJ-3F 型 pH 计(上海),MY3000-6K 型自动控制六联搅拌机(湖北),T6 新世纪紫外/可见分光光度计(北京),JEM-1200EX 型透射电子显微镜(日本),ZS 纳米电位粒度分析仪(英国).水玻璃[$\omega(\text{SiO}_2) = 26\%$,模数 = 3.16, $\rho = 1.36 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$],钛白粉副产品 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (90%), NaClO_3 及 H_2SO_4 均为工业级原料,聚合硫酸铁(PFS)及复合铝铁(PFA)分别购自湖南及河南.实验用水为重蒸水.

1.2 聚硅铁酸(PSF)混凝剂的制备

采用酸性条件制备活化硅酸(PS)及 PSF.将水玻璃稀释为 7%,在高速搅拌条件下缓慢加入到 20% 的 H_2SO_4 溶液中,控制 pH 值为 3.5,室温下聚合一定时间,制得半成品 PS.将 35.21 g 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶解到稀 H_2SO_4 溶液中,在 40 ~ 60℃ 下与 PS 快速混合,然后加入 0.9 g NaClO_3 ,熟化 1.5 h,加入稳定剂,稀释到总 Fe 为 $0.18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,制得透明棕黄色的 PSF, pH 为 1.55.

1.3 PSF 的水解过程

实验水样为纯水和地表水,地表水选择秋季松花江水,浊度 = 20 NTU, t 为 18 ~ 21℃, pH = 6.74, $\text{UV}_{254} = 0.137 \text{ cm}^{-1}$.调节水样到一定 pH 值,然后在中速搅拌下将一定量稀释到 $0.018 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PSF 加到水样中,用 pH 计连续监测水样 pH 值的变化,根据方程(1)~(5)计算形态含量.

1.4 PSF、PFS 与 PFA 的微观品质

微观形态:吸取少量液体混凝剂样品,滴到带有支持膜的铜网上,用滤纸吸去多余液体,自然干燥数 min 后,置于透射电镜下观察拍照.

形态尺寸:将浓度为 $0.09 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的(以 Fe 计)混凝剂置于纳米粒度分析仪的样品池中进行 8 ~ 10

次粒径测定.仪器测定范围:0.6 ~ 6 000 nm, He-Ne 激光器,激光波长:633 nm,激光功率:4.0 mW.

Zeta 电位:将液体混凝剂稀释到 $0.09 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (以 Fe 计),采用纳米粒度分析仪多次测定的方法,并计算平均值.

1.5 混凝性能的对比如

实验用水取自污染严重的松花江冬季及春季水,冬季水性质:浊度为 5.4 ~ 6.7 NTU, $t = 5^\circ\text{C}$, pH = 7.17, UV_{254} 为 $0.116 \sim 0.134 \text{ cm}^{-1}$.春季水性质:浊度为 115 ~ 144 NTU, $t = 22^\circ\text{C}$, pH = 7.64, UV_{254} 为 $0.131 \sim 0.151 \text{ cm}^{-1}$.搅拌实验中,投药浓度为 $0.018 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,有效成分与下面的投药量一样,PSF、PFS 以 Fe 计,PFA 以 Al 计.固定混凝剂投量,将 1 L 水样置于六联搅拌机上,快速搅拌瞬间投加混凝剂,并于 30 s 设置第 2 次清洗投加.搅拌条件为:快搅 200 r/min, 1 min;慢搅 40 r/min, 10 min;沉降 10 min,在液面下 2 cm 处取上清液 100 mL,用浊度仪测定浊度,将剩余上清液用 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤后,用分光光度计测 UV_{254} .

2 结果与分析

2.1 PSF 在纯水及松花江水中的溶解-沉淀平衡区域图

纯水及松花江水的投药量分别为 0.36 、 $0.216 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,水解时间为 60 s.本实验中 PSF 投量比较低,PS 的影响可以忽略,因此可以认为只存在 Fe^{3+} 离子的水解-聚合-沉淀过程. Fe^{3+} 离子的溶解度非常小,溶度积常数 $K_{\text{sp}} = 10^{-38}$,因此本实验中 PSF 处于饱和浓度范围内,这与混凝的实际情况一致.虽然相对稳定形态出现的时间(图 3)有时可能远远大于 60 s,但是对于采用 PSF 作为混凝剂的混凝系统来说,快搅时间,即水解/聚合-迁移-脱稳系列反应所需要的时间应该控制在 60 ~ 90 s 左右,因此选择 60 s 对于混凝有实际意义.

与三价单 Fe^{3+} 盐一样^[16],PSF 中的 Fe^{3+} 离子及各种水解形态(包括单核、多核羟基配离子等)的饱和浓度也直接取决于溶液的 pH 值,因此根据文献[16]中 Fe 的各种形态与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (固)之间的平衡关系及推导出的 Fe^{3+} 离子及水解产物各种形态的对数浓度与 pH 值的函数关系式[方程(1)~(5)],可绘出对应的对数浓度-pH 曲线(图 1),同时计算出各形态所占的比例,绘出形态分布图,如图 2 及图 3.这里 Fe^{3+} 离子及各种水解形态简单地用 Fe^{3+} 、

$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 来表示,以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 代表除上面各离子以外其它各 Fe 形态的总和.对于松花江水,由于存在各种杂质颗粒及有机物,使 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的实际代表意义发生了变化, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 除了代表一切不溶解的各种形态总和外,还包括与颗粒融为一体的各种 PSF 形态及其结合物.

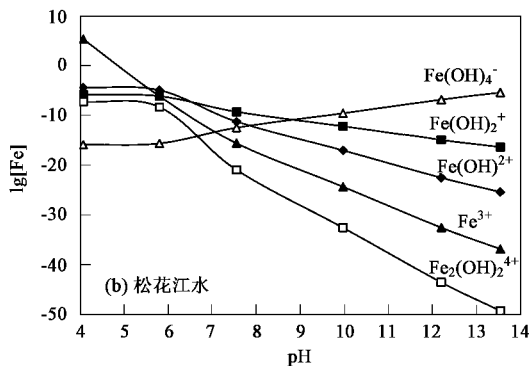
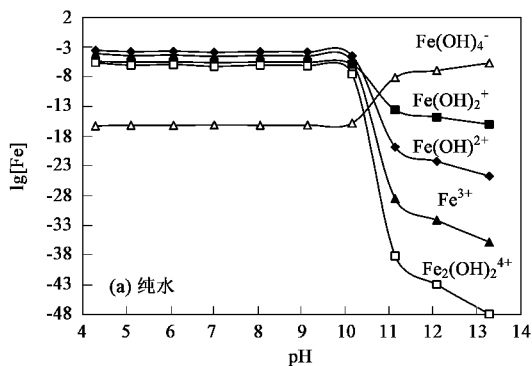


图 1 PSF 的溶解-沉淀平衡区域

Fig.1 Equilibrium diagram of solubility-precipitation of PSF

曲线具有不同的形状.对于纯水,在 $4 < \text{pH} < 10$ 内,各形态的饱和浓度几乎为定值,除 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ 较小外,其余各形态含量的数量级相近,当 $\text{pH} > 10$ 时,随 pH 值的增加,各形态浓度的差别增大,配合阴离子 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ 的浓度逐渐上升,配合阳离子逐渐下降,并且下降趋势表现为所带电荷从高到低其浓度下降速度逐渐减小,这与三价金属盐水解时随 pH 值增加其电荷降低的趋势相符合^[16],说明将传统三价金属盐的沉淀-溶解平衡应用于 PSF 的水解过程是合理的.经曲线拟合可知,各条快速下降的曲线基本呈 6 阶多相式的形式发展.对于松花江水,在 $4 < \text{pH} < 6$ 时,除 Fe^{3+} 的饱和浓度逐渐下降外,其余各形态浓度基本恒定,当 $\text{pH} > 6$ 时,各形态浓度下降或上升的趋势与纯水一致,但基本呈线性发展.

图 1 的对比说明 PSF 在纯水中的水解趋势在一定 pH ($10 \sim 11$) 范围内有突变,并且变化速度很快,接着又趋于恒定;而对于松花江水,基本呈缓慢下降或上升趋势,这与原水中杂质颗粒及有机物的性质密切相关.实际上,只有纯水中的平衡曲线才能代表各形态真正的饱和浓度,而在松花江水中由于 Fe^{3+} 离子水解后立即迁移到杂质粒子表面,发生一系列复杂的物化反应,各形态与粒子络合、水解、沉积,所以并不能代表水中实际各形态的饱和浓度.但是图 1(a)、图 1(b)具有某些共同的趋势,如均在某 pH 处,随 pH 值的增加,配合阴离子 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ 及配合阳离子的相同变化趋势等,都说明 PSF 在松花江水中

$$\lg[\text{Fe}^{3+}] = 4 - 3\text{pH} \quad (1)$$

$$\lg[\text{Fe}(\text{OH})_2^+] = -2.74 - \text{pH} \quad (2)$$

$$\lg[\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}] = 1.84 - 2\text{pH} \quad (3)$$

$$\lg[\text{Fe}(\text{OH})_4^-] = \text{pH} - 19 \quad (4)$$

$$\lg[\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}] = 5.2 - 4\text{pH} \quad (5)$$

由图 1 看出,在纯水与松花江水中,对数浓度- pH

的水解形态随 pH 值的变化与在纯水中有一定的相关性,可以在某种程度上用纯水中的水解代表 PSF 在地表水中的实际水解过程,对混凝机理的研究有一定参考价值.

2.2 PSF 的水解形态分布

2.2.1 pH 值对水解形态分布的影响(纯水及松花江水)

纯水及松花江水的投药量分别为 0.36 、 $0.216 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,水解时间为 60 s .图 2 表明,在 2 种水中各 Fe 形态随溶液 pH 值具有不同的变化规律.

对于纯水[图 2(a)], $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 大约在 $\text{pH} = 4$ 左右即开始出现,并随 pH 值升高而逐渐增多,之后在 $5 < \text{pH} < 9$ 范围内接近恒定,然后又随 pH 值升高而迅速增多,在 pH 达到 10 时,它就成为 Fe 的主要形态,图 2(a)中没有观察到 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶解为配合阴离子的过程,即使存在也是微量. $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$ 在低 pH 值是主要形态,随 pH 值升高而快速减少,与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 相同,在 $5 < \text{pH} < 9$ 范围内几乎稳定在固定值,然后又随 pH 值升高而逐渐下降,到 $\text{pH} = 11$ 左右消失. Fe^{3+} 离子在较宽的 pH 范围内($3 < \text{pH} < 10$)都存在,并随 pH 值上升其比例缓慢下降,在 $5 < \text{pH} < 9$ 范围内为恒定值,到 $\text{pH} = 10$ 左右消失.主要存在形态:在 $\text{pH} < 4$ 时为 $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$ 及 Fe^{3+} ,在 $5 < \text{pH} < 9$ 范围内为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$ 及 Fe^{3+} ,在 $\text{pH} > 11$ 时为 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$.

对于松花江水[图 2(b)], $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 大约在 $\text{pH} =$

6 左右开始出现,并随 pH 值升高急剧增多而成为主要形态,到 pH = 12 时,部分 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 重新溶解为带负电的配合阴离子 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$. Fe^{3+} 离子在 pH < 4 时是主要形态,然后随 pH 值上升快速下降,到 pH = 6

左右消失. $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 在 pH = 7.5 时减小到 0. 主要存在形态: 在 pH < 5 时为 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 及 Fe^{3+} , 在 $6 < \text{pH} < 12$ 时为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 在 pH > 12 时为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 及 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$.

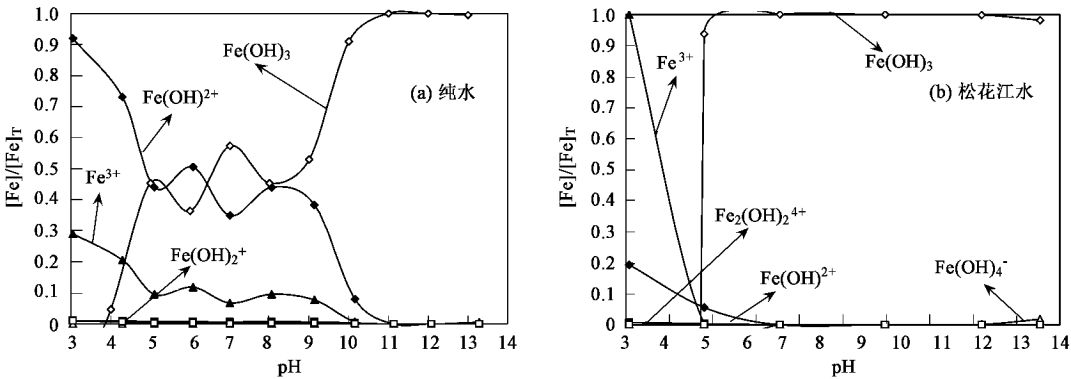


图 2 pH 值对 PSF 在纯水及松花江水中 Fe 形态分布的影响
Fig. 2 Influence of pH value on species distribution of Fe in PSF

值得注意的是,在 2 种水中, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 都由于浓度太低而没有显示出来,这证明前面假设的 Fe^{3+} 离子及各种水解形态的简单表示方法比较符合实际情况.

Fe^{3+} 离子及其水解形态在 2 种水中的不同变化规律说明杂质颗粒及有机物与 PSF 水解产物的作用速度很快,几乎和水解同时发生,导致对 Fe^{3+} 离子的水解形态分布产生很大影响.

2.2.2 水解时间对形态分布的影响(纯水)

以纯水为介质,投药量为 $0.36 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

由图 3(a)看出,在弱酸性条件下,PSF 的水解形态随时间的变化很大,水解初期 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的含量很高,随时间的延长逐渐下降,最后又缓慢上升.在中性[图 3(b)]及弱碱性(图略)下的水解情况类似,各形态含量相对稳定,受时间的影响很小.全 pH 弛域内主要有 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 及 Fe^{3+} 3 种形态,并且

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的含量都在 70% 以下.图 3(a)中 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的曲线走势与在图 3(b)中显著不同,说明 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 中确实存在一些与硅络合比较稳定的 Fe 形态,只有在大量 H^+ 离子的冲击下,才能随时间的延长而缓慢解聚,然后水解-聚合,产生沉淀,而这些与硅络合的 Fe 形态能够在中性或弱碱性的环境中稳定存在,具有水解稳定性的特征.一般来讲,地表水的 pH 值均为中性左右,所以水解 60 s 时其形态分布基本稳定,因此图 2 的形态分布具有代表性.

2.3 PSF、PFS 与 PFA 的微观品质表征

2.3.1 透射电镜图

由图 4 看出,PSF 是由许多链节样物种连接而成的分维数很大的敞开式枝状结构,并且形态大小覆盖范围很宽.而 PFS、PFA 是由一些低分维数及尺寸很小的棒状或球状形态组成,其中 PSF 有团聚倾

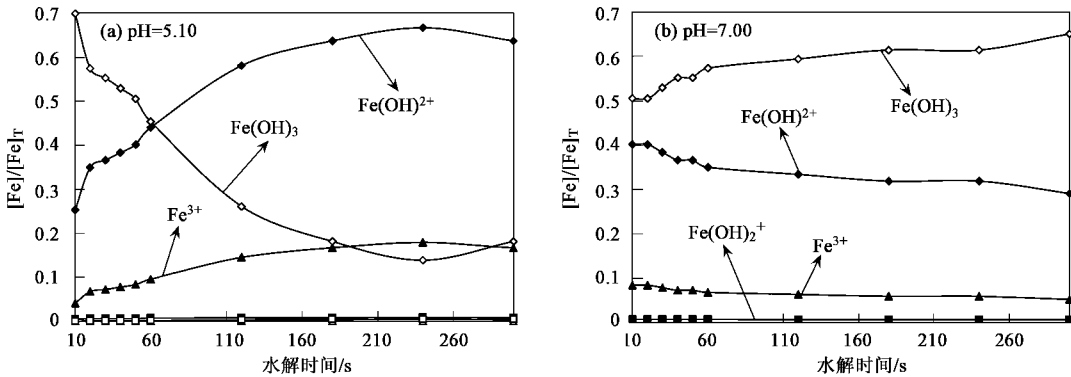


图 3 水解时间对 PSF 在纯水中 Fe 形态分布的影响
Fig. 3 Influence of hydrolysis time on species distribution of Fe in PSF in pure water

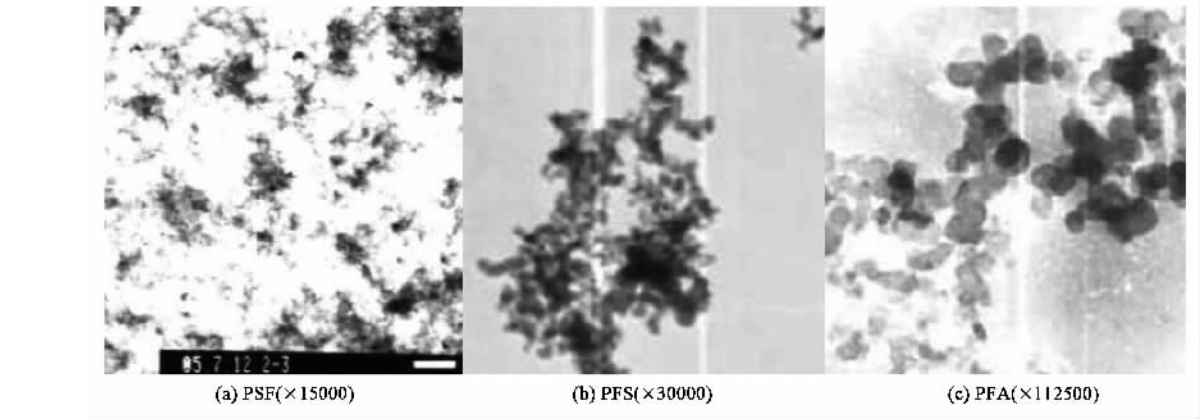


图 4 混凝剂的透射电镜图

Fig.4 Electron micrographs of coagulants

向,而 PFA 分布比较松散.

2.3.2 混凝剂的形态尺寸

采用光子相关光谱法(PCS)即激光散射法测定粒径.由表 1 看出,PSF 的平均粒径比 PFS、PFA 分别大近 5、11 倍,并且尺寸分布不均,而 PFA 分布非常均匀(极差 R 值),这与图 4 的微观形态对应.激光

技术可以在对样品无扰的情况下直接测定其微观颗粒尺寸,虽然对于宽分布分散体系的分辨率较低是其缺陷之一,但是测定结果与其它方法(图 4)较为一致,说明利用 PCS 定性研究混凝剂的微观尺寸很有实际意义,数据可靠程度比较大.

2.3.3 混凝剂的 Zeta 电位

表 1 混凝剂形态尺寸的对比/nm

Table 1 Comparison of the sizes of coagulants/nm

混凝剂	粒径										平均值	极差 R
PSF	3 097.5	4 501.5	3 215.2	3 989.9	2 300.0	2 542.6	3 365.9	3 874.2	4 104.3	3 220.1	3 221.1	2 201.5
PFS	841.3	684.7	491.1	376.8	387.0	497.6	452.0	726.0	435.7	710.6	560.0	464.5
PFA	296.7	248.4	282.4	254.6	271.0	256.3	269.0	260.5	274.5	256.8	267.0	48.3

由表 2 看出,PSF、PFS 的 Zeta 电位值很相近,远远低于 PFA,几乎只是 PFA 的 1/20,由极差 R 值显示的电位分布均匀程度与表 1 的形态尺寸有很好的

一致性,PSF 分布不均匀且出现了负电粒子,可能因为存在 PS(带负电)的缘故,而 PFA 的电位分布很均匀.仪器测定时的 pH 值为 6.89~7.45.

表 2 混凝剂 Zeta 电位的对比/mV

Table 2 Comparison of Zeta potential of coagulants/mV

混凝剂	Zeta 电位									平均值	极差 R
PSF	1.7	3.8	2.8	0.7	1.0	2.3	2.7	-1.0		1.75	4.8
PFS	1.9	2.8	1.7	1.5	1.8	1.8				1.92	1.30
PFA	35.0	36.6	37.7	37.5	34.6	34.1	37.2			36.1	3.6

2.4 混凝实验

这里只取 2 个图作为代表.由图 5 看出,原水 pH 值对 PSF、PFS 及 PFA 的影响显著不同.在较宽的 pH 范围内(浊度为 5.5~12 NTU,UV₂₅₄为 5.5~10 cm⁻¹),PSF 的混凝效果明显优于 PFS 及 PFA,而在较窄的偏酸性(pH<5.5)环境里 PFA 的混凝性能最好,其次为 PFS.当 pH>9 时各混凝剂的性能都明显下降.混凝性能与 pH 的关系同上面分析的形态分布具有很好的相关性,说明采用水解形态分布来分

析混凝机理具有一定的合理性.

3 PSF 混凝机理

本研究主要根据 PSF 在纯水中的水解形态分布[图 2(a)]来初步探讨 PSF 的混凝机理.由于水解时间选择 60 s,所以只考虑 60 s 之前的机理,60 s 以后不做讨论,因此没有考虑“絮凝卷扫”的环节.首先弄清楚 Fe(OH)₃ 的含义,PSF 是 PS 与 Fe 的共聚高分子物质(X 衍射证明),所以 Fe³⁺、Fe(OH)₂⁺、

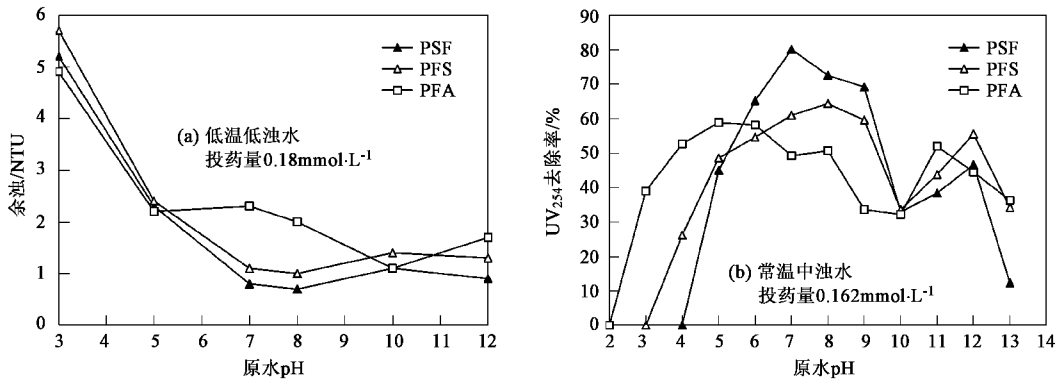


图 5 原水 pH 值对混凝剂混凝性能的影响

Fig. 5 Influence of pH value on coagulation performance of coagulants

$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 实际上代表了与硅络合的 Fe 在不同的 pH 范围内由于酸性解聚、碱性水解程度的不同而产生的各种形态,而 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 代表了除 Fe^{3+} 离子水解/聚合产生的上面提到的各 Fe 形态总和外,还包括无论在酸性或碱性条件下都与硅络合非常稳定的各种 Fe 形态的总和以及 Fe 的一些多核形态及沉淀物.由鲍林或阿莱-罗周的电负性数据^[17]表明,硅、Fe 的电负性相近,因此电子将稳定存在于 O 或 OH 周围,由于与硅络合的 Fe 本身带有正电荷,同时 Fe 的正电荷量高于 PS(负一价^[18]),所以 Fe 与 PS 发生电中和后^[19]仍带有正电荷,即 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 在起到架桥功能的同时也具有与杂质颗粒的电中和/脱稳能力.

由图 2(a)看出,在 $\text{pH} < 4$ 时,主要存在形态为分子量相对较小但正电荷量较高的 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 及 Fe^{3+} ,所以可被原水中的负电性胶粒和悬浮物吸引进入紧密层,起到压缩双电层、降低 Zeta 电位^[15]的作用,因此以电中和/脱稳为主,不存在 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的架桥功能.值得注意的是,在 $\text{pH} < 4$ 时,PSF 中的 Fe 几乎完全解聚,水解生成含量很高的 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 离子,虽然能与带负电的杂质颗粒发生充分的电中和和反应,但由于缺少 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的架桥连接,导致混凝性能下降.在 $5 < \text{pH} < 9$ 范围内,是增强的电中和/脱稳及架桥功能相结合;在 $\text{pH} > 11$ 时,以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的架桥功能成为主要混凝机理的同时,仍存在电中和/脱稳性能.

图 2、图 3 说明,PSF 抗 pH 值变化的能力很强,对水解反应有很强的惰性.在 $5 < \text{pH} < 9$ 范围内, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的含量都在 50% 以下,但由于其代表了与硅络合非常稳定的各种 Fe 形态,并带有正电荷,所

以虽然含量比较低,但是电性引力、形态形状及尺寸特征都使其具有良好的桥连作用.在该 pH 范围内,除了脱离 PSF 的一些 Fe^{3+} 离子及其正电水解产物 $[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]$ 保持恒定外,剩余与硅络合的大结构硅铁络合物 $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ 对水解反应也有很强的惰性,受 pH 值的影响很小.这些形态稳定共存于水体中,说明 PSF 具有比较稳定的形态组成,是 PSF 在较宽 pH 范围内具有优异混凝性能的根本原因,也是 PSF 同时具有增强电中和/脱稳及架桥混凝机理的内在原因.另外 PSF 具有更大的平均粒径及粒径跨度(表 1)、更开放的空间结构(图 4),可能具有更大表面积、更高的表面能,与杂质粒子有更强的结合能力,而 PFS 与 PFA 接近球状或棒状,形态尺寸远小于 PSF,与杂质颗粒连接的吸附位少^[14],所以架桥能力不足,这是 PFS 与 PFA 的混凝性能低于 PSF 的根本原因.从混凝动力学角度讲,加入水中后 PSF 产生的有效水解产物稳定性很强,有足够的时间迁移到杂质颗粒表面,并且以较高的正电荷进行电中和/脱稳,同时与硅络合的大形态发挥架桥功能,所以混凝机理是电中和/脱稳与架桥的充分结合.这也是 PSF 在这个宽泛的 pH 范围内具有高效混凝性能的另一原因.

混凝剂的形态分布主要取决于微观性质,各种微观表征都说明不同混凝剂具有不同的微观品质,而 PSF 独特的微观特征正是其具有优异混凝性能的根本原因.结合混凝剂微观品质、水解形态分布及混凝效果,可以认为电中和/脱稳及架桥在混凝中具有相互依赖的关系.综合图 2(a)及图 5 来分析,当 $\text{pH} > 9$ 时,PSF 混凝效能下降,说明电中和/脱稳是架桥的前提条件,也说明在 PSF 中 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的电中和/脱稳能力小于 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$,主要以架桥为主.PSF 在 pH

<5 时混凝性能很差,说明架桥是电中和/脱稳的必要条件,二者要紧密配合才能取得高效的混凝效果。从微观品质来看,PFA 的 Zeta 电位平均值最高,几乎是 PSF 的 21 倍,但是 PSF 的混凝效果却远远优于 PFA,这可能完全归功于 PSF 非常大的形态尺寸及形态大小、Zeta 电位分布不均匀的枝杈结构。由图 2(a)还看出,混凝优势形态是一个形态组合,而不是某一固定形态在混凝中起决定作用,这与电中和/脱稳及架桥具有的相互依赖关系是吻合的。

PSF 的水解形态分布是由其内在结构特征决定的,因此采用形态分布来解释混凝机理比较充分合理,并且得到了一些有用的信息。由于实际混凝过程异常复杂,各种物化作用同时发生,所以很难用形态分布严格解释混凝机理随水解时间的变化。

4 结论

(1) 松花江水中存在许多杂质颗粒及有机物,因此 PSF 的形态分布与在纯水中有很大区别,但是又具有很多相关性,所以在某种程度上可以用 PSF 在纯水中的水解代表其在地表水中的实际水解过程,对混凝机理的研究有一定参考价值。

(2) PSF 是由许多链节样物种连接而成的分维数很大的敞开式枝状结构,形态大小覆盖范围很宽,并具有水解稳定性的特征,而 PFS、PFA 是由一些低分维数及尺寸很小的无规形态组成,并且 PSF 的粒径尺寸远远大于 PFS 及 PFA,但是 PSF 的 Zeta 电位却远远小于 PFA。

(3) PSF 的水解形态分布是由微观品质决定的,因此采用形态分布来解释混凝机理比较充分合理。pH 值对 PSF 的形态分布有很大影响,进而导致混凝机理发生相应的变化。荷正电离子 $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^{2+}$ 和 Fe^{3+} 及大结构的硅铁络合物 $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ 稳定存在于宽泛的 pH (5 < pH < 9) 范围内,是 PSF 在较宽 pH 范围内具有优异混凝性能的根本原因,也是 PSF 同时具有增强电中和/脱稳及架桥混凝机理的内在原因。

(4) 电中和/脱稳及架桥在混凝中具有相互依赖的关系,电中和/脱稳是架桥的前提条件,架桥是电中和/脱稳的必要条件,二者要紧密配合才能取得高效的混凝效果。

参考文献:

[1] Hasegawa T, Hashimoto T, Onitsuka T, *et al.* Characteristics of

metal-polysilicate coagulants[J]. *Water Sci. Technol.*, 1991, **23**(7~9): 1713 ~ 1223.

[2] Gao B Y, Hahn H H, Hoffmann E. Evaluation of aluminum-silicate polymer composite as a coagulant for water treatment[J]. *Water Research*, 2002, **36**: 3573 ~ 3581.

[3] 陆柱, 蔡兰坤, 陈中兴, 等. 水处理药剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 49.

[4] Harrington C R, Wischik C W, McArrhur F K, *et al.* Alzheimer's-disease-like changes in tau protein processing: association with aluminum accumulation in brains of renal dialysis patients[J]. *The Lancet*, 1984, **343**: 993 ~ 997.

[5] 高宝玉, 宋永会. 聚硅硫酸铁混凝剂的性能研究[J]. *环境科学*, 1997, **18**(2): 46 ~ 48.

[6] Ohno K, Uchiyama M, Kamei T, *et al.* Practical design of flocculator for new polymeric inorganic coagulant-PSI[J]. *Water Sci. Technol.*, 2004, **4**(1): 67 ~ 75.

[7] 宋永会, 栾兆坤. 聚硅硫酸铁(PFSS)的混凝性能及其应用[J]. *环境化学*, 1997, **16**(6): 600 ~ 605.

[8] 王未肖, 高磊红, 李辉, 等. 聚硅硫酸铁的制备及性能研究[J]. *水处理技术*, 2003, **29**(6): 357 ~ 359.

[9] Hasegawa T, Onotsuka T, Ehara, *et al.* Flocculation for water treatment and method for producing it[P]. *Eur Pat Appl*, EP 479 219 (CL. COZF 1/52), 1992-04-08; *JP Appl.* 90/260 591, 1990-10-01.

[10] Sylva R N. The hydrolysis of iron(III)[J]. *Rev. Pure Appl. Chem.*, 1972, **22**: 115 ~ 132.

[11] Spiro T G, Allerton S E, Renner J, *et al.* The hydrolytic polymerization of iron(III)[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, **88**: 2721 ~ 2726.

[12] Van der Woude J H A, Bruyn P L. Formation of colloidal dispersions from supersaturated iron(III) nitrate solutions. I. Precipitation of amorphous iron hydroxide[J]. *Colloids Surf.*, 1983, **8**: 55 ~ 78.

[13] Tang H X, Stumm W. The coagulation behaviors of Fe(III) polymeric Species-I. Preformed polymers in various concentrations[J]. *Water Research*, 1987, **21**(1): 115 ~ 121.

[14] 高宝玉, 岳钦艳, 王占生, 等. 用透射电镜研究聚硅氯化铝的混凝机理[J]. *中国给水排水*, 2003, **19**(13): 101 ~ 102.

[15] Cheng W P, Chi F H. A study of coagulation mechanism of polyferric sulfate reacting with humic acid using a fluorescence-quenching method[J]. *Water Research*, 2002, **36**: 4583 ~ 4591.

[16] 常青. 水处理絮凝学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 53 ~ 65.

[17] 武汉大学, 吉林大学, 等. 无机化学[M]. (第三版). 北京: 高等教育出版社, 1994. 114 ~ 115.

[18] 哈尔滨建工学院混凝理论研究小组. 活化硅酸的性质及其在低温低浊水处理中的应用[J]. *给水排水*, 1982, **37**(3): 2 ~ 6.

[19] 郭雅妮, 李硕文, 同帆. 聚硅硫酸铝絮凝剂铝硅间的相互作用及其絮凝机理[J]. *纺织高校基础科学学报*, 2001, **14**(4): 323 ~ 326.