

文章编号:1674-2869(2017)03-0211-05

聚合氯化钛系的制备及其对铬(VI)的混凝效果

喻德忠,辛婷婷,赵 慧

武汉工程大学化学与环境工程学院,湖北 武汉 430205

摘 要:采用慢速滴碱法结合掺杂改性技术,制备出新型无机絮凝剂聚合氯化钛(PTC)、聚合氯化钛铁(PTFC)和聚合氯化钛硅(PTSC).分别研究了3种钛系絮凝剂对水体中Cr(VI)的混凝作用,探讨了碱化度、pH、投加量、温度、共存离子对Cr(VI)混凝效果的影响.结果表明,在弱酸性条件下,当碱化度为1.5时,3种絮凝剂对Cr(VI)的去除效果最好,均达到95%以上;PTFC和PTSC的最佳投加量均低于PTC的最佳投加量,可有效节约成本;温度和共存离子对混凝效果的影响均较小,表明钛系絮凝剂有更广的适用范围.应用于实际水样中Cr(VI)的处理,去除效果优异.

关键词:无机絮凝剂;聚合氯化钛系;铬(VI);混凝

中图分类号:TQ314.253

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2017.03.002

Preparation of Novel Poly Titanium Coagulants and their Properties for Removal of Chromium(VI)

YU Dezhong, XIN Tingting, ZHAO Hui

School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: Novel inorganic coagulants poly-titanium chloride (PTC) poly-ferrotitanium chloride (PTFC) and poly-titanium silicon chloride (PTSC) were prepared by using a slow alkaline titration method and the doping modification. Properties of three types of poly-titanium coagulants for the removal of Cr(VI) in water were studied, respectively. And the influences of basicity, pH, dosage, temperature and coexisting ions on coagulation effect on Cr(VI) were investigated. The results indicate that under weak acid conditions, the three types of poly-titanium coagulants perform the optimal removal efficiency of Cr(VI), all reaching over 95% when the basicity is 1.5. The optimum mass concentrations of PTFC and PTSC are both lower than those of PTC, indicating effectively saving the cost. Temperature and coexisting ions both have little influence on coagulation effect, suggesting that poly-titanium coagulants have a wider applicable range than other coagulants. In addition, the three coagulants perform well in the treatment of Cr(VI) in actual water samples.

Keywords: inorganic flocculants; poly-titanium chloride; Cr(VI); coagulation

铬是污染水体环境的重要元素之一,在水中
有三价和六价两种主要存在形式,其中六价铬毒
性尤其严重,具有致癌和致突变能力,给人类用水

环境造成了极大的威胁^[1]. 铬污染主要来源于电
镀、制革、印染、采矿、化工等工业废水. 目前,国内
外处理铬的方法主要有生物法、吸附法、混凝法、

收稿日期:2016-11-02

作者简介:喻德忠,博士,副教授. E-mail:yudezhongwh@163.com

引文格式:喻德忠,辛婷婷,赵慧. 聚合氯化钛系的制备及其对铬(VI)的混凝效果[J]. 武汉工程大学学报,2017,39(3): 211-215.

YU D Z, XIN T T, ZHAO H. Novel poly titanium coagulants preparation and properties for removal of chromium(VI)[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2017, 39(3): 211-215.

电解还原法、膜分离法等^[2]. 与其他方法相比, 混凝法具有价格低廉、对低浓度 Cr(VI) 处理效果好, 操作简便等优点^[3], 可用于含铬废水的处理.

无机高分子絮凝剂如铝系、铁系, 由于其高效的混凝效果、操作简便、价格低廉等优点, 在水处理中起着非常重要的作用. 其中铝系絮凝剂价格低廉, 由于投加量少、水体 pH 值适用范围广、形成的絮体体积大、稳定性好等优点, 被认为是近十几年来应用最广泛的无机絮凝剂^[4]. 在使用铝系絮凝剂时, 人们普遍关心的是残留铝潜在的毒性, 并且认为与老年痴呆症的发生有一定的关系^[5]. 在使用铁盐絮凝剂时, 残余铁有可能会造成水体中藻类疯长, 破坏水体生态平衡. 另外, 两种絮凝剂所产生的污泥会对环境造成二次污染. 因此寻找新型无毒的无机絮凝剂逐渐成为近年来的研究热点.

新型无机聚合氯化钛系絮凝剂由于其优异的特性受到人们的广泛关注, 除了具有铝系、铁系等絮凝剂的特性外, 还具有以下一系列优点, 如 Ti 元素在地球上含量高、无毒、生物适应性高, 并且可以回收污泥制备 TiO₂ 用于光催化剂^[6]、化妆品、颜料、造纸和太阳能电池^[7-8], 提供了污泥处理的新途径. Gao 等人研究了聚合氯化钛处理不同水体的净水能力及絮凝行为和作用机理, 并且对其絮凝条件做了部分优化^[9-11]. Shon 等人将聚合氯化钛作为絮凝剂在水处理工艺中进行研究, 将混凝后产生的化学污泥通过高温煅烧制备出 TiO₂ 材料^[12-14]. 另外, 温度在接近零度时, 聚合氯化钛系絮凝剂也有较好的混凝效果, 明显高于铝系和铁系絮凝剂的混凝效果, 适用范围更广.

此外, 将 Fe³⁺ 掺杂入聚合氯化钛制备复合型无机絮凝剂聚合氯化钛铁, 不仅集合了钛盐和铁盐各自优点, 而且对钛离子和铁离子在水中的形态都有明显改善, 聚合度大大提高, 对高浊度水的净化处理具有优异的混凝效果^[15]. 而活化聚硅酸则对低温低浊水有良好的混凝效果, 与聚合氯化钛复合制备新型无机絮凝剂聚合氯化钛硅, 有助于提高聚合氯化钛的混凝效果^[16-17].

本实验制备了无机高分子絮凝剂聚合氯化钛 (poly-titanium chloride, PTC)、聚合氯化钛铁 (poly-ferrotitanium chloride, PTFC), 和聚合氯化钛硅 (poly-titanium silicon chloride, PTSC). 并使用 3 种钛系絮凝剂混凝去除水体中的 Cr(VI), 同时深入探讨了碱化度 (basicity, OH⁻/Ti 为摩尔比)、pH、投加量、温度、共存离子对 3 种新型无机絮凝剂的混凝效果的影响. 并研究 3 种钛系絮凝剂对实际水样中 Cr(VI) 的混凝效果.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

TiCl₄, 浓 H₃PO₄, 浓 H₂SO₄, 二苯碳酰二肼质量分数 95% CH₃CH₂OH, Na₂SiO₃ · 9H₂O, K₂Cr₂O₄, NaOH (除 TiCl₄ 为化学纯, 其他均为分析纯).

J-3A 六连数显电动搅拌器; UV-2100 分光光度计; PHSJ-3F 型雷磁 pH 计; 85-1 型恒温磁力搅拌器; AB204-N 电子天平; UPH-H-10T 型优普系列超纯水机.

1.2 PTC 的制备

取 100 mL 冰水于 250 mL 烧杯中, 逐步加入 20 g TiCl₄, 同时剧烈搅拌使其溶解制成 20% (质量体积比) 的 TiCl₄ 溶液, 然后在剧烈搅拌的同时分别逐步滴加一定量的 20% (质量体积比) 的 NaOH 溶液, 即制得不同碱化度的 PTC^[9].

1.3 PTSC 和 PTFC 的制备

在上述新鲜制备的聚合氯化钛溶液中分别滴加一定量熟化 2 h 的聚硅酸, 即制得钛硅摩尔比为 10:1 的不同碱化度的 PTSC 絮凝剂.

取 100 mL 冰水于 250 mL 烧杯中, 逐步加入 20 g TiCl₄, 同时剧烈搅拌使其溶解制成 20% (质量体积比) 的 TiCl₄ 溶液, 并分别加入一定量 FeCl₃ 溶液, 然后在剧烈搅拌条件下逐步滴加一定量的 20% 的 NaOH 溶液, 得到含铁质量分数为 2%~3% 的 PTFC 絮凝剂.

1.4 对 Cr(VI) 的混凝实验

取 1 mL 100 μg · mL⁻¹ 的铬标准溶液于 100 mL 的容量瓶中, 然后加入 2.5 mL 质量分数 0.2% 的二苯碳酰二肼显色剂并摇匀, 用去离子水定容至 100 mL, 充分摇匀, 盖上薄膜放置 10 min 后, 采用 1 cm 比色皿, 以试剂空白为参比, 于 λ = 540 nm 处测定其吸光度 A. 此为絮凝前水质中 Cr(VI) 浓度所对应的吸光度值.

取 1 mL 铬标准溶液 (100 μg · mL⁻¹) 于 200 mL 烧杯中, 加入 70 mL 蒸馏水, 5 mL PTSC, 使用 pH 计, 用 NaOH 溶液调节溶液 pH 值为 4.0 后定容至 100 mL, 用数显电动搅拌器以 300 r · min⁻¹ 快速搅拌 3 min 后用 100 r · min⁻¹ 慢速搅拌 10 min, 盖上薄膜, 静止沉降 8 h, 在液面下 5 mm~10 mm 处取上层清液过滤后取 25.00 mL 于小烧杯中, 依次加入 2.5 mL DPCL (质量分数 0.2%), 混匀, 放置 10 min 后用 1 cm 比色皿, 以试剂空白为参比, 于 λ = 540 nm 处测定其吸光度 A, 每组做三组平行实验.

对于实际水样, 选择东湖水作为目标水样, 采用 0.45 μm 滤膜抽滤备用.

2 结果与讨论

2.1 碱化度对混凝效果的影响

碱化度对絮凝剂的形态有很大的影响,絮凝剂形态又是影响混凝效果的重要因素之一,因此,探讨碱化度显得尤为重要.控制混凝过程中的 $\text{pH}=4$,在最佳投加量下考查3种钛系絮凝剂的碱化度对 Cr(VI) 混凝效果的影响.由图1可见,碱化度对3种絮凝剂去除 Cr(VI) 有微小的影响.去除率曲线都是先增加后减小,并均在碱化度为1.5时,对 Cr(VI) 的去除率达到最大值.当碱化度超过1.5后,混凝效果略微减弱.

絮凝剂的混凝机制一般都用电中和及卷扫网捕来解释.在碱化度为0.5和1.0时,电中和是混凝过程中的主要机制;在碱化度为1.5时, Cr(VI) 与絮凝剂之间发生了完全的电中和作用,此时混凝效果最佳;而在碱化度为2.0和2.5条件下,卷扫网捕作用在铬的去除过程中发挥了重要作用^[18],由于此时的絮凝剂很不稳定,一星期左右开始变得浑浊.因此实验选取1.5作为最佳碱化度.

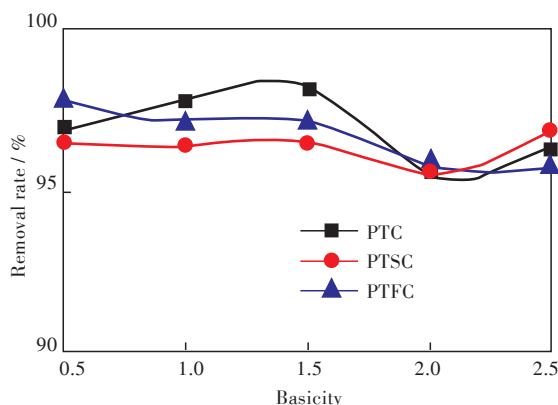


图1 碱化度对混凝效果的影响

Fig. 1 Effects of basicity of flocculant on coagulation

2.2 pH对混凝效果的影响

pH 是影响混凝效果的重要因素之一.在最佳投加量下,考察 pH 对3种絮凝剂混凝效果的影响.由图2可见,3种絮凝剂均在 $\text{pH}=3\sim5$ 条件下对 Cr(VI) 去除效果优异,去除率均在95%以上,而铝基絮凝剂和铁基絮凝剂对 Cr(VI) 去除效果仅为84.5%,明显提高了絮凝剂对 Cr(VI) 的混凝效果^[19].在酸性条件下,絮凝剂中的羟基可以和 H^+ 形成正电的 $-\text{OH}_2^+$ 吸附中心,该正电吸附中心可以与 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 HCrO_4^- 发生静电吸附,同时, H^+ 可以减弱絮凝剂和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 HCrO_4^- 的静电斥力,从而提高 Cr(VI) 去除率.而在 pH 大于6时,3种絮凝剂的混凝效果降低,PTC和PTSC对 Cr(VI) 去除率降到17%

以下,PTSC对 Cr(VI) 去除率也降低到51%.此时随着溶液碱性的增强,絮凝剂表面正电吸附中心数目减小,絮凝剂与 CrO_4^{2-} 的静电斥力增大,使得对 Cr(VI) 的去除率下降^[20].

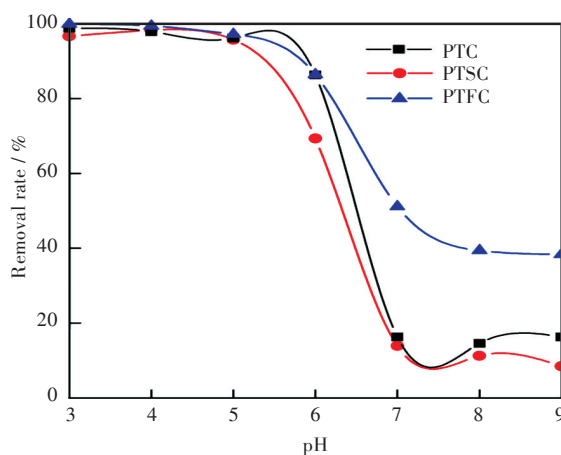


图2 pH对混凝效果的影响

Fig. 2 Effects of pH on coagulation

2.3 投加量对混凝效果的影响

在 $\text{pH}=4$ 条件下,研究三种钛系絮凝剂的投加量对 Cr(VI) 去除效果的影响.由图3所示,随着絮凝剂投加量的增加,对 Cr(VI) 的去除率也随之增大,达到一个最高值后趋于稳定.这可能是因为:开始投加量不足,难以形成较大的絮体沉淀,因此对水中 Cr(VI) 的去除率不高;随着投加量的增加,3种絮凝剂水解沉淀物增多,吸附表面积增大,对 Cr(VI) 的混凝效果增强.但继续增加投量,吸附容量已超过了负荷,使得混凝效果保持不变^[21].当PTC的投加量(Ti 质量浓度)增到 $175\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,对 Cr(VI) 的去除率达到95%以上.对于复合絮凝剂PTSC和PTFC,均是在投加量(Ti 的质量浓度)为 $120\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,对铬的去除趋于稳定,去除率在95%以上,最佳投加量均明显低于PTC,在实际应用中可有效降低成本.

2.4 温度对混凝效果的影响

实验选取不同的温度,在 $\text{pH}=4$,最佳投加量下,考察3种钛系絮凝剂对 Cr(VI) 的混凝效果.如图4所示,从 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下,3种钛系絮凝剂对 Cr(VI) 的混凝效果均达到了90%以上,3种钛系絮凝剂整体上受温度的影响均较小,即3种钛系絮凝剂在实际应用中对环境温度要求不高,在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下对 Cr(VI) 也有良好混凝效果,明显优于铝系和铁系絮凝剂^[22],能适用于我国北方地区冬季水的处理,扩大含铬污水的处理范围,具有重要的现实意义.

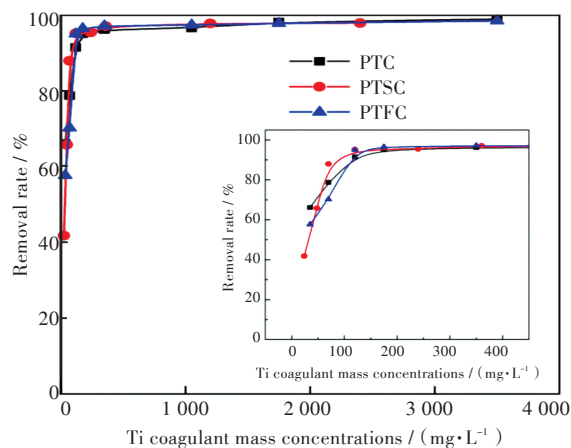


图3 投加量对混凝效果的影响(插图:部分放大图)

Fig. 3 Effects of coagulant mass concentrations on coagulation (Inset: enlarged view of the part)

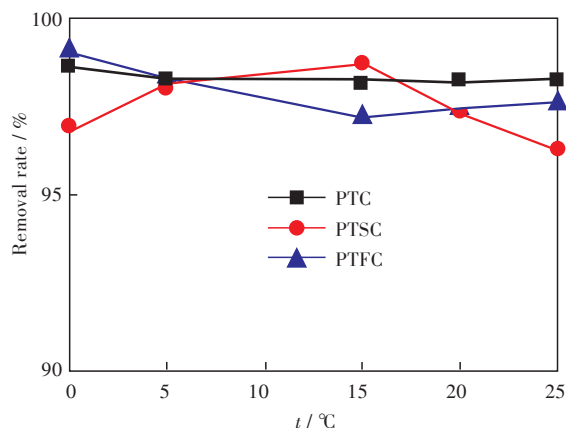


图4 温度对混凝效果的影响

Fig. 4 Effects of temperatures on coagulation

2.5 共存离子对混凝效果的影响

在实际水样中,存在各种天然无机离子,这些将会影响絮凝剂对实际水样的混凝效果.实验中,取各种阳离子浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,所有阴离子浓度为 $3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,在 $\text{pH}=4$,最佳投加量下,研究不同的无机离子对混凝效果的影响^[23].

由图5可知,在所考察的离子浓度范围内,一般常见的 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 Cl^- 对3种钛系絮凝剂的混凝效果影响不大,其对 Cr(VI) 的去除率都在95%以上,仅 H_2PO_4^- 和 SiO_3^{2-} 对絮凝效果稍有影响,但去除率也达到了90%以上,由此说明共存离子对3种钛系絮凝剂影响甚小.适用于天然水的处理,可应用于实际铬污染废水的处理.

2.6 对实际水样的混凝效果

在实际水样(东湖水样)中,外部添加一定量的铬标液,使得 Cr(VI) 浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.根据以上结果,在最佳 pH 和投加量条件下,研究碱化度为1.5的3种钛系絮凝剂对实际水样中 Cr(VI) 的混凝效果.结果表明,PTC、PTFC和PTSC对 Cr(VI) 的去

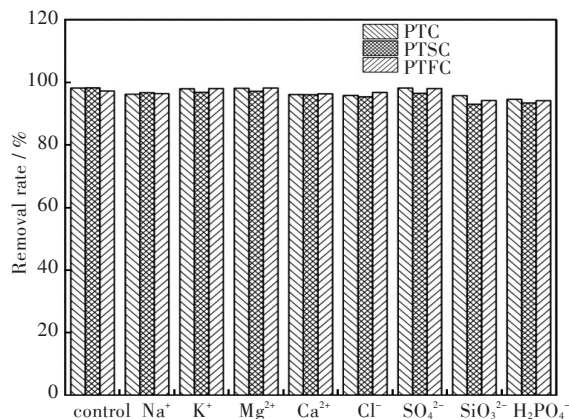


图5 共存离子对混凝效果的影响

Fig. 5 Effects of co-existing ions on coagulation

除率为96.05%、97.08%和96.27%,残留铬含量分别为 $0.039 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.029 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.037 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,均小于饮用水标准中 Cr(VI) 含量($0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),达到了良好的处理效果.

3 结 语

本文通过慢速滴碱法成功制备了PTC、PTSC和PTFC,用于水样中 Cr(VI) 的去除,结果表明:PTC、PTSC和PTFC对 Cr(VI) 均有优异的混凝效果,去除率均大于95%,高于传统的铝盐和铁盐絮凝剂^[19];掺杂后的PTSC和PTFC,在混凝过程中,最佳投加量明显低于PTC,可节约成本;3种絮凝剂应用于实际水样中 Cr(VI) 的去除,均效果良好.可望成为一类新型高效的无机絮凝剂.

参考文献:

- [1] MARTINEZ S A, RODRIGUEZ M G. Dynamical modeling of the electrochemical process to remove Cr(VI) from wastewaters in a tubular reactor[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2007, 82(6): 582-587.
- [2] DINDA D, SAHA S K. Sulfuric acid doped polydiaminopyridine/graphene composite to remove high concentration of toxic Cr(VI) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 291: 93-101.
- [3] QIN G, MCGUIRE M J, BLUTE N K, et al. Hexavalent chromium removal by reduction with ferrous sulfate, coagulation, and filtration: a pilot-scale study [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(16): 6321-6327.
- [4] 杨忠莲,高宝玉,岳钦艳. 氯化铝和聚合氯化铝(PAC)在黄河水中的混凝效果与残留铝含量及组分[J]. 科学通报, 2011, 56(14): 1103-1111.

YANG Z L, GAO B Y, YUE X Y. Coagulation

- performance, and speciation and concentration of residual aluminum in Yellow River water treatment with AlCl_3 and polyaluminum chloride (PAC) [J]. Chinese Science Bulletin, 2011, 56 (14): 1103–1111.
- [5] SHARP E L, PARSONS S A, JEFFERSON B. The impact of seasonal variations in DOC arising from a moorland peat catchment on coagulation with iron and aluminium salts [J]. Environmental Pollution, 2006, 140(3): 436–443.
- [6] LEI M, WANG N, ZHU L H, et al. Photocatalytic reductive degradation of polybrominated diphenyl ethers on CuO/TiO_2 nanocomposites: a mechanism based on the switching of photocatalytic reduction potential being controlled by the valence state of copper [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 182: 414–423.
- [7] OBEE T N, BROWN R T. TiO_2 photocatalysis for indoor air applications: effects of humidity and trace contaminant levels on the oxidation rates of formaldehyde, toluene, and 1, 3-butadiene [J]. Environmental Science & Technology, 1995, 29 (5): 1223–1231.
- [8] HOFFMANN M R, MARTIN S T, CHOI W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. Chemical Reviews, 1995, 95(1): 69–96.
- [9] ZHAO Y X, PHUNTSHO S, GAO B Y, et al. Preparation and characterization of novel polytitanium tetrachloride coagulant for water purification [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47 (22): 12966–12975.
- [10] ZHAO Y X, GAO B Y, SHON H K, et al. Coagulation characteristics of titanium (Ti) salt coagulant compared with aluminum (Al) and iron (Fe) salts [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 185(2): 1536–1542.
- [11] ZHAO Y X, GAO B Y, RONG H Y, et al. The impacts of coagulant aid-polydimethyldiallylammonium chloride on coagulation performances and floc characteristics in humic acid-kaolin synthetic water treatment with titanium tetrachloride [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 173(2): 376–384.
- [12] SHON H, VIGNESWARAN S, KIM I S, et al. Preparation of titanium dioxide (TiO_2) from sludge produced by titanium tetrachloride (TiCl_4) flocculation of wastewater [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(4): 1372–1377.
- [13] SHON H K, VIGNESWARAN S, KANDASAMY J, et al. Preparation and characterization of titanium dioxide (TiO_2) from sludge produced by TiCl_4 flocculation with FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ coagulant aids in wastewater [J]. Separation Science & Technology, 2009, 44(7): 1525–1543.
- [14] OKOUR Y, SALIBY I E, SHON H K, et al. Recovery of sludge produced from Ti-salt flocculation as pretreatment to seawater reverse osmosis [J]. Desalination, 2009, 247(1/2/3): 53–63.
- [15] ZHAO Y X, PHUNTSHO S, GAO B Y, et al. Comparison of a novel polytitanium chloride coagulant with polyaluminium chloride: coagulation performance and floc characteristics [J]. Journal of Environmental Management, 2015, 147: 194–202.
- [16] DONG H Y, GAO B Y, YUE Q Y, et al. Floc properties and membrane fouling of polyferric silicate chloride and polyferric chloride: the role of polysilicic acid [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22 (6): 4566–4574.
- [17] BAI S Q, NAREN G, NAKANO M, et al. Effect of polysilicic acid on the precipitation of calcium carbonate [J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2014, 445: 54–58.
- [18] 赵艳侠. 钛盐混凝剂的混凝行为、作用机制、絮体特性和污泥回用研究 [D]. 济南: 山东大学, 2014.
- [19] 张明德. 废水中六价铬的测定 [J]. 科学之友, 2011 (9): 15–16.
- ZHANG M D. The determination of hexavalent chromium in wastewater [J]. Friend of Science Amateurs, 2011(9): 15–16.
- [20] 张永智, 常青, 郝学奎, 等. 高分子重金属絮凝剂 CSAX 除铬性能研究 [J]. 净水技术, 2008, 27(2): 36–38.
- ZHANG Y Z, CHANG Q, HAO X K, et al. Study on chrome removal by macromolecule heavy metal flocculant CSAX [J]. Water Purification Technology, 2008, 27(2): 36–38.
- [21] 魏薇. 生物复合型絮凝剂去除水中重金属离子的效能及机制研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- [22] FITZPATRICK C S, FRADIN E, GREGOR Y J. Temperature effects on flocculation, using different coagulants [J]. Water Science & Technology, 2004, 50 (12): 171–175.
- [23] 黄进. 天然水中典型阴离子对芬顿反应的影响 [J]. 化学工程师, 2004, 108(9): 3–6.
- HUANG J. The influence of typical posion in natural water to fenton [J]. Chemical Engineer, 2004, 108 (9): 3–6.