

# 三氯化铁的絮凝机制与研究趋势

娄永江, 宋美, 魏丹丹, 魏玖红, 杨贤

(宁波大学 海洋学院, 浙江 宁波 315211)

**摘要:** 针对污水处理过程中广泛应用的三氯化铁絮凝剂, 作者从机理与研究趋势两方面进行了相关探讨, 在机理上阐述了 4 种机理的特点, 包括电中和、吸附架桥、网捕卷扫以及压缩双电层, 在研究趋势上提出了对絮体结构、构象、zeta 电位以及三氯化铁协同效应的加强研究。

**关键词:** 三氯化铁; 絮凝机理; 研究趋势

**中图分类号:** X 703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673—1689(2016)07—0673—04

## Mechanism Study on the Flocculating of Ferric Chloride and Recent Progress

LOU Yongjiang, SONG Mei, WEI Dandan, WEI Jiuhong, YAN Xian

(School of Marine Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

**Abstract:** Ferric chloride is widely used in the wastewater treatment. The mechanism study on the flocculating of ferric chloride and the recent progress were discussed in this paper. Four typical mechanisms were illustrated including charge neutralization, adsorption bridging, sweep flocculation and compressing thickness of electric double layer. The current research progress was reviewed and intensive study was suggested on floc structure, conformation, zeta potential and the synergistic effect of ferric chloride.

**Keywords:** ferric chloride, mechanism of flocculation, research progress

三氯化铁作为絮凝剂具有易溶于水、絮凝速度快、形成的絮体密实、pH 应用范围广、成本低等优点, 而且安全无毒, 所以常选用三氯化铁做絮凝剂处理化工、食品、造纸、石油、煤矿以及环境保护等领域的废水。除以上优点外, 三氯化铁还能使废水中的 COD 值、色度值大大降低<sup>[1-2]</sup>。马丽丽等<sup>[3]</sup>利用三氯化铁处理制浆造纸中段废水, 其 COD 值、色度值的去除率分别达 90.1%、87.5%。对含重金属的废水, 研究证明<sup>[4-6]</sup>溶液中  $\text{Fe}^{3+}$  通过吸附的方式可以有效去除废水中的砷、磷等重金属离子。另外, Xia

等<sup>[7]</sup>在研究 *Proteus Mirabilis* 产的絮凝剂的絮凝活性时, 发现  $\text{Fe}^{3+}$  有利于絮凝活性的增加, 证明三氯化铁可促进其他絮凝剂协同增效。三氯化铁还用于絮凝废水中的有机物<sup>[8-10]</sup>, 施压芳<sup>[11]</sup>选用三氯化铁絮凝鱼糜漂洗液中的蛋白质, 在最佳条件下蛋白质的回收率为 80.48%, COD 的去除率达 72.12%。

但是研究报道中关于三氯化铁的絮凝机理并不是十分清楚, 同时与其他复合絮凝剂相比, 三氯化铁的絮凝效率偏低。

收稿日期: 2015-08-10

基金项目: 国家海洋局海洋公益性行业科研专项(201305013); 宁波市重大农业科研攻关项目(2012C1001)。

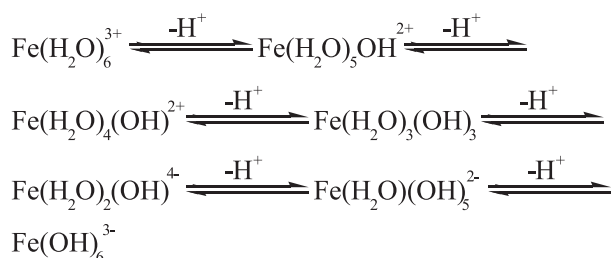
作者简介: 娄永江(1965—), 男, 浙江绍兴人, 农学硕士, 教授, 主要从事水产品加工研究。E-mail: louyongjiang@nbu.edu.cn

## 1 $\text{Fe}^{3+}$ 在溶液中的存在形式

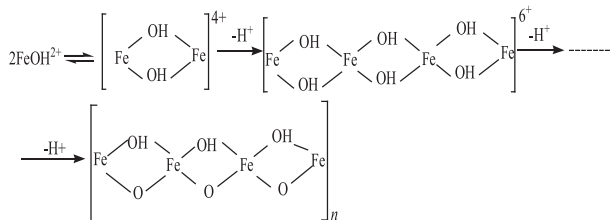
关于铁盐在水解过程中  $\text{Fe}^{3+}$  的变化研究已有文献报道<sup>[12-14]</sup>。三氯化铁水解时会根据溶液中 pH 的不同而发生不同程度的水解,当  $\text{pH} < 3$  时,强酸性条件下  $\text{Fe}^{3+}$  在水中将以  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  的形式存在<sup>[15]</sup>,当

pH 值逐渐升高时,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  会发生水解生成如  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 、 $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$ 、 $\text{Fe}_5(\text{OH})_9^{6+}$ 、 $\text{Fe}_5(\text{OH})_7^{8+}$ 、 $\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$ 、 $\text{Fe}_7(\text{OH})_{12}^{9+}$ 、 $\text{Fe}_7(\text{OH})_{11}^{10+}$ 、 $\text{Fe}_9(\text{OH})_{20}^{7+}$ 、 $\text{Fe}_{12}(\text{OH})_{34}^{2+}$  等各种多核羟基络合物,最后生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀。

刘善培<sup>[16]</sup>指出  $\text{Fe}^{3+}$  盐水解的过程是复杂的,假设在三氯化铁的水解反应式中,配体取代配位水分子,则可简化其生成的水解形态如下式:



$\text{Fe}^{3+}$  在水解的同时会进行聚合反应生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀,反应式如下:



研究认为<sup>[17-19]</sup>,三氯化铁在溶液中发生絮凝时,首先进行自身的水解和聚合生成各种多核聚合物,这些聚合物均带不同数量的正电荷,能中和带负电的胶体颗粒,或者发生吸附作用,使溶液中的胶体颗粒脱稳,同时吸附后的微粒相互接近并且相互碰撞,形成较大的絮体,在重力作用下絮体沉降并卷扫其它胶体颗粒一起沉淀,从而发挥出良好的絮凝能力。

## 2 絮凝机理分析

三氯化铁发生絮凝作用是一个非常复杂的反应过程,其絮凝机理跟胶体性质、溶液 pH、三氯化铁浓度等有关。

### 2.1 压缩双电层机理

压缩双电层机理的前提是胶体或微小颗粒具有双电层结构。当向胶体分散系中投加可产生高价反离子的电解质,通过增大溶液中的反离子浓度,从而使扩散层厚度减小、胶体粒子的 zeta 电位降低的作用便是压缩双电层机理。大多数无机絮凝剂与微粒之间在其他吸附方式发生初期,压缩双电层起到了促进作用。

溶液中的  $\text{Fe}^{3+}$  水解生成的多羟基聚合物往往具有较多的正电荷,使得溶液中的反离子浓度增大,从而压缩胶体表面的双电层,使得扩散层的厚度减小, zeta 电位相应降低,胶粒之间存在的排斥力会相应减少,胶体或微小颗粒随即失稳<sup>[19]</sup>。

### 2.2 吸附电中和机理

通过影响胶体表面的电荷使胶体的稳定性受到影响的作用即电中和作用。当大量的异号离子由于电中和作用吸附在胶体表面上使其表面电荷减少到某个临界值时,胶体与带电粒子便会直接接触发生絮凝作用。王曙光等<sup>[20]</sup>研究微生物絮凝剂时,发现絮凝效果达到最好的时候,絮凝机理是电中和和架桥共同作用的结果,说明可以通过改变其带电性而发生絮凝作用。Li 等发现用硫酸铝絮凝高岭土时,当其投加量为 0.1 mmol/L 时,此时电中和机理起到了主要作用,测得的 zeta 电位接近于零<sup>[21]</sup>。

三氯化铁在溶液中水解形成的带正电的多核聚合物与带负电的胶粒之间由于静电作用发生吸附后,由于电中和作用改变了胶粒表面的电荷量,使表面的 zeta 电位降低,从而发生絮凝。研究发现三氯化铁絮凝水中腐殖酸时,由于腐殖酸带负电,能与带正电荷的氢氧化铁产生吸附作用,通过电中和,使腐殖酸发生絮凝沉淀<sup>[22]</sup>。三氯化铁的电中和机理通常在胶体等电点附近发生。

以上两种机理分析可知,“压缩双电层”和“吸附电中和”都可降低胶体表面的 zeta 电位,但两者在作用性质上存在差异。压缩双电层是通过增加溶液中的反离子浓度,导致胶体扩散层厚度、zeta 电位降低,反离子没有与胶核接触,故胶核表面总电位保持不变,“吸附电中和”则是反离子与胶核发生直接接触,导致 zeta 电位降低,故胶体的总电位会变化甚至更改正负性。

### 2.3 吸附架桥理论

Lamer 等<sup>[23-24]</sup>在吸附电中和理论的基础上提出

了吸附架桥理论,具有足够长度的链状高分子能同时吸附多个胶粒,形成例如“胶粒-高分子-胶粒”体系的絮凝体认为是吸附架桥理论。Prasertsan 等<sup>[25]</sup>采用氯化十六烷吡啶胺判定下水道肠细菌所产絮凝剂的带电性时,发现其所产絮凝剂的絮凝机理主要为吸附架桥。同时有研究报道多糖类微生物絮凝剂的絮凝机理多以吸附架桥为主。

三氯化铁在水解的过程中生成的多核聚合物,具有较长的线性结构,能同时吸附在多个胶粒表面上发挥吸附架桥作用。根据  $\text{Fe}^{3+}$  的絮凝设计图可知,溶液 pH 3.0~5.8 时铁盐的投加量在 0.002 7~0.027 g/L,三氯化铁主要起吸附架桥作用。

#### 2.4 网捕卷扫理论

1965 年,网捕卷扫理论首次由 Packham 提出,其理论主要适用于金属盐如铁盐投加量大或溶液的 pH 值很高时,金属盐水解形成的絮体在沉降的过程中与水中胶粒间发生共沉降的絮凝作用。郭艳等用硫酸铝作为絮凝剂处理低浊、低污染水时,发现当硫酸铝的投加量大于 100 mg/L 时,网捕卷扫发挥了主要的絮凝机理作用。

铁盐作为絮凝剂,其投量很大超过其溶度积时,则会产生大量的水解氢氧化铁沉淀。刚形成的氢氧化铁表面带有少量的正电荷量而具有一定的静电吸附能力,且氢氧化铁沉淀具有很大的表面积,所以氢氧化铁在沉降的过程中会吸附并卷扫其它胶体颗粒一起沉降。研究发现在 pH>10 时,三氯化铁作为絮凝剂能絮凝并沉降腐殖酸和高岭土的复合体就是因为水解生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀发生了网捕卷扫作用。根据  $\text{Fe}^{3+}$  的絮凝设计图可知,溶液 pH 6.0~10.3 时铁盐的投加量在 0.002 7~0.027 g/L,三氯化铁主要起网捕卷扫作用。

归纳之,三氯化铁与有机物发生絮凝过程主要存在压缩双电层、吸附电中和、吸附架桥、网捕卷扫四种机理形式。在水处理中由于有机物结构和性质的复杂性,使得三氯化铁与有机物作用的机理并不是单独作用的,而是随着 pH、溶液中三氯化铁的浓度等的不同以某种机理为主或者 4 种机理同时存在。

#### 参考文献:

- [1] 李暮,钱飞跃,李欣珏,等. 铁盐和铝盐混凝对印染废水生化出水中溶解性有机污染物的去除特性[J]. 环境工程学报,2012,6(11):3833-3838.
- LI Mu, QIAN Feiyue, LI Xinjue, et al. Characteristic of different organic fractions removal from biotreated effluents of textile and dyeing wastewater by ferric and aluminum coagulation [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(11):

### 3 研究方向

絮凝反应是一个复杂的过程,为了更好的解释絮凝机理,需要对絮凝体的结构、构象、zeta 电位及各种反应条件等进行深入的研究,从应用上需要充分利用三氯化铁的协同效应来提高三氯化铁的絮凝率。

#### 3.1 絮凝体表面结构的观察

扫描电镜用来观察物质的表面结构。在不同的絮凝条件下,三氯化铁与有机物絮凝后形成的絮凝体会存在结构上的差异,这些结构包括形状、表面光滑度、紧实度等,通过扫描电镜的观察,可以根据结构的差异分析出在不同的反应条件下发生的絮凝机理,甚至可以通过观察到丝状结构的存在而判断出架桥作用。同时根据红外光谱可以分析出絮凝前后有机物的构象是否发生变化,从而判断是否通过改变有机物的结构而促进絮凝的发生。

#### 3.2 絮凝体的 zeta 电位研究

带电颗粒剪切面的电位即 zeta 电位,对胶体体系的稳定性具有重要意义,胶体的稳定性会随着 zeta 电位的降低或消除而受到影响,所以 zeta 电位可以用来表示带电粒子间的静电相互作用。溶液 pH 值是影响 Zeta 电位的重要因素之一,pH 值的变化会影响带电基团的离子化程度,从而影响带电颗粒表面的 zeta 电位值。结合 zeta 电位的定义和胶体脱稳的机理,根据废水中有机物与三氯化铁在不同 pH 条件下絮凝后,其 zeta 电位的变化趋势有助于絮凝机理的研究,同时可为三氯化铁絮凝提供应用基础研究。

#### 3.3 协同作用

当使用两种或两种以上絮凝剂时,同一条件下其絮凝效果明显优于单一絮凝剂的现象便是絮凝剂的协同效应,能产生协同效应的絮凝剂之间通过使吸附层更加牢固和紧密,从而提高絮凝剂的絮凝性能。为了提高三氯化铁的絮凝效率,需要了解和掌握絮凝剂之间的增效机理,研究出能与三氯化铁起协同效应的絮凝剂,比如壳聚糖,聚铝,阴离子聚丙烯酰胺等其他絮凝剂。

- 3833-3838.(in Chinese)
- [2] 王五一,杨凤玲,程芳琴,等. 聚合三氯化铁的稳定性及在焦化废水中的应用[J]. 无机盐工业,2005,37(5):45-49.  
WANG Wuyi,YANG Fengling,CHENG Fangqin,et al. Study on the stability of polyferric chloride and its application of wastewater treatment in coke plant[J]. **Inorganic chemical industry**,2005,37(5):45-49.(in Chinese)
- [3] 马丽丽,解庆林,王敦球,等. 制浆造纸中段废水的混凝处理[J]. 桂林工程学院学报,2006,26(2):247-249.  
MA Lili,XIE Qinglin,WANG Dunqiu,et al. Coagulation treatment of pulp middle stage wastewater in paper mill[J]. **Journal of Guilin University of Technology**,2006,26(2):247-249.(in Chinese)
- [4] JIA Y F,XU L Y,FANG Z,et al. Observation of surface precipitation of arsenate on ferrihydrite [J]. **Environmental Science Technology**,2006,40(10):3248-3253.
- [5] DUAN J M,GREGORY J. Coagulation by hydrolysing metal salts[J]. **Advances in Colloid and Interface Science**,2003,100-102:475-502.
- [6] 康英,段晋明,景传勇. 氯化铁絮凝-直接过滤工艺对地下水中 As(V) 的去除机制研究[J]. 环境科学,2015,36(2):523-529.  
KANG Ying,DUAN Jinming,JING Chuanyong. Mechanism of groundwater As(V) removal with ferric flocculation and direct filtration[J]. 2015,36(2):523-529.(in Chinese)
- [7] XIA S Q,ZHANG Z Q,Wang X J,et al. Production and characterization of a bioflocculant by *Proteus mirabilis* TJ-1 [J]. **Bioresource Technology**,2008,99(14):6520-6527.
- [8] 吴正奇,李佳文,石勇,等. 淡水鱼糜漂洗水中水溶性蛋白质回收的研究[J]. 食品工业,2011(1):81-84.  
WU Zhengqi,LI Jiawen,SHI Yong,et al. Study on the recovery of water soluble protein from the washing water of fresh-water fish surimi[J]. **The Food Industry**,2011(1):81-84.(in Chinese)
- [9] 李流川,姜永江,杨文鸽. 鱼糜加工废水中的蛋白质回收工艺的优化[J]. 食品与生物技术学报,2013,32(7):743-748.  
LI Liuchuan,LOU Yongjiang,YANG Wenge. Study on protein recovery process optimization of surimi processing wastewater [J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**,2013,32(7):743-748.(in Chinese)
- [10] 许永安,吴靖娜,苏捷,等. 壳聚糖絮凝法回收鱼糜漂洗水中水溶性蛋白质的工艺研究[J]. 南方水产科学,2011,7(3):1-62.  
XU Yong'an,WU Jingna,SU Jie,et al. Technology of recovering soluble protein from surimi washings by chitosan flocculating method[J]. **South China Fisheries Science**,2011,7(3):1-62.(in Chinese)
- [11] 施压芳. 鱼糜漂洗液蛋白质回收研究[D]. 杭州:浙江大学,2012.
- [12] 吕俊芳,陈小利,张理平,等. 三价铁盐的水解原理及水溶液的配制方法[J]. 延安大学学报,2003,22(3):65-67.  
LU Junfang,CHEN Xiaoli,ZHANG Liping,et al. Hydrolytic principle of ferric saline and its water solution compounding method [J]. **Journal of Yanan University:Natural Science Edition**,2003,22(3):65-67.(in Chinese)
- [13] DONG Hongyu,GAO Baoyu,YUE Qinyan,et al. Effect of pH on floc properties and membrane fouling in coagulation-Ultrafiltration process with ferric chloride and polyferric chloride[J]. **Chemosphere**,2015(130):90-97.
- [14] FLYNN M C. The Hydrolysis of Inorganic Iron(III) Salts[J]. **Chemical Review**,1984,84:31-41.
- [15] 付英. 聚硅酸铁(PSF)的研制及其混凝机理[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2007.
- [16] 刘善培. 强化混凝气浮技术处理北方微污染含藻水源水的中试试验研究[D]. 天津:南开大学,2004.
- [17] 康黛男. 聚合氯化铝铁絮凝剂的研制及其在废水处理中的应用[D]. 西安:长安大学,2008.
- [18] 魏华东. 聚合硫酸铁对岷江水的混凝特性研究[D]. 成都:西南交通大学,2008.
- [19] 王红宇. 高浓度聚合氯化铁絮凝剂的应用基础研究[D]. 杭州:浙江大学,2004.
- [20] 王曙光,李剑,高宝玉. 产气肠杆菌(KLE-1)絮凝特性的研究[J]. 环境化学,2005,24(2):171-174.
- [21] LI Tao,ZHU Zhe,WANG Dongsheng,et al. Characterization of floc. Size, strength and structure under various coagulation mechanisms[J]. **Powder Technology**,2006(168):104-110.
- [22] 石宝友,汤鸿霄. 聚合铝与有机高分子复合絮凝剂的絮凝性能及其吸附特性[J]. 环境科学,2000,21(1):18-22.
- [23] LAMER V K,HEALY T W. Adsorption-flocculation reactions of macro-molecules at the solid-liquid interface, *Rev. Pure Appl. Chem.*,1963,13:112.
- [24] LAMER V K. Coagulation symposium introduction[J]. **J Colloid Science**,1964,19:291.
- [25] PRASERTSAN P,DERMLIM W,DOELLE H,et al. Screening, characterization and flocculating property of carbohydrate polymer from newly isolated *Enterobacter cloacae* WD7[J]. **Carbohydrate Polymers**,2006,66(3):289-297.