

文章编号:1008-0244(2001)02-0082-04

聚硅氯化铝铁(PSAFC)絮凝剂的形态分析

万鹰昕 彭绍松

(中科院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室,贵阳 550002)

摘要 通过对聚硅氯化铝铁水解共聚物的合成制备及水解共聚过程 pH 变化的研究,对铝铁共聚物的化学形态、二氧化硅的加入和碱化度 B 对铝铁共聚物的影响进行了研究和讨论;并应用 Ferron 配合逐时比色法对聚合物中铁的形态进行了表征。为深入研究聚硅氯化铝铁奠定了理论基础。

关键词:形态分析 碱化度 碱滴定

中图分类号:TQ 314.253;O 655.6

文献标识码:A

铝盐和铁盐的水解产物兼有凝聚和絮凝作用的特性,归纳起来,在水处理混凝过程中,投加铝盐与铁盐后就发生金属离子水解和聚合反应过程,此时,水中胶粒能强烈吸附水解与聚合反应的各种产物。被吸附的带正电荷的多核配离子能够压缩双电层,降低 ξ 电位,使胶粒间最大排斥势能降低,从而使胶粒脱稳,这些都属于凝聚作用。但如一个多核聚合物为两个或两个以上的胶粒所共同吸附,则这个聚合物就能将两个或多个胶粒粘结架桥,这些属于絮凝作用,絮凝作用的扩大就逐步形成絮凝体(也称矾花),从而完成整个混凝过程。聚合铝铁是近年来发展较快的一种复合型无机高分子絮凝剂,由于具有聚合铝和聚合铁絮凝剂的优点而得到广泛重视。然而,由于对共聚反应规律及其形态分布等一系列的理论基础还缺乏深入研究,从而影响了其向更高阶段的发展和应。本文主要探讨聚合氯化铝铁的合成制备、聚合过程以及活性二氧化硅的加入对共聚物的影响。在聚合氯化铝铁中,相同铝铁比率时,铁对共聚物性质的影响比铝大得多^[1-4]。因此,本文拟对聚合氯化铝铁中铁的形态分布进行研究,并对其形态转化规律进行讨论。

1 实验

1.1 主要仪器

收稿日期:2000-07-18;修回日期:2000-07-31

基金项目:贵州省人事厅外智办中加合作项目(985200025)

第一作者简介:万鹰昕(1976-)女 硕士研究生 主要从事环境地球化学方面的研究工作。

本实验所采用的仪器为日本岛津 UV-3000 双波长紫外-可见分光光度计和日本 TDA HM-5ES 型 pH 计。

1.2 溶液参数

絮凝剂溶液以 B-M-T 三个参数来表示聚合铝铁溶液的特征。其中, B 为 $[\text{OH}]/[\text{Al, Fe}]_T$, 即碱化度,它是反应聚合物聚合程度的重要指标之一,直观地表达了聚合物结构组成中所结合的羟基数量; M 为 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 的总摩尔浓度; T 为熟化时间。

1.3 聚合铝铁的制备

以分析纯 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、NaOH、工业用水玻璃为原料,在一定工艺条件下制备出不同碱化度(B)和铝铁摩尔比,不同活性 SiO_2 含量的溶液,按预定的 $[\text{OH}]/[\text{Al, Fe}]_T$,在强烈搅拌过程中,向溶液缓慢滴加 0.5M 的 NaOH 溶液,同时在滴碱过程中不断测定溶液的 pH 值,绘出 B-pH 的 pH 滴定曲线。另外制备絮凝剂,测定滴定后及熟化 24h 后的 pH 值,绘出 B-pH 的变化曲线。

1.4 Fe-Ferron 逐时配合比色法实验步骤

采用 Ferron 逐时比色法^[5,6]。图 1 所示为 PSAFC 的逐时配合比色工作曲线。结果表明,其反应规律与聚合铁和 Ferron 的反应规律相似。因此,可用形态分类方法,将不同时间内与 Ferron 反应的铁分成 Fe(a)、Fe(b)、Fe(c)三段:a, Fe(a), 单体形态;b, Fe(b), 聚合形态;c, Fe(c), 聚合溶胶形态。一般认为 Fe(b)形态是凝聚絮凝能力最强的部分,在絮凝剂的制备中希望能得到高 Fe(b)含量的絮凝剂。

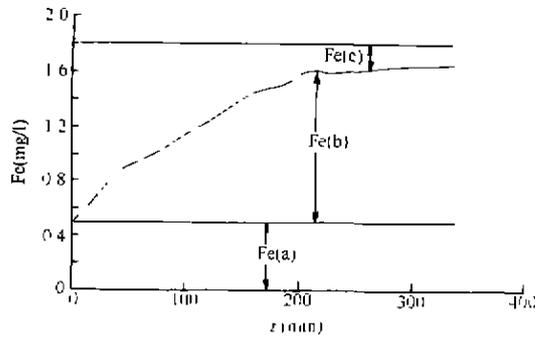


图 1 Ferron 法测铁的工作曲线

Fig. 1. Curve of reaction between coagulation and Ferron.

2 实验结果

2.1 PSAFC 水解-聚合过程中的 pH 变化

PSAFC 的连续碱滴定的 pH 变化曲线反应了 Al^{3+} 与 Fe^{3+} 共聚物溶液的水解-沉淀特征。不同 Al/Fe 的连续碱滴定变化曲线见图 2, 从图中可看出, Al/Fe 值决定了两个平台的宽窄和出现 pH 平台的 pH 值高低程度。随铁浓度的增加, 第一个 pH 平台的宽度逐渐增加, 第二个 pH 平台的宽度逐渐减少, 这是由于三价铁的水解速度比三价铝的水解速度快得多。因此所滴加的 OH^- 依次与 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 逐步配合而生成各种羟基配合离子。当 Al/Fe 为 7/3, 5/5, 3/7 时, 出现了两个明显的平台, 表明体系中游离 OH^- 并没有随加入的 NaOH 而增多, 加入的碱基本上都被铝和铁配合。同时, 铁离子和铝离子间也会相互影响, 因为在五条曲线中, 出现两个 pH 平台的 pH 值并不相同。不同活性 $SiO_2/[Al, Fe]_T$ 的连续碱滴定变化曲线见图 3。随 $SiO_2/[Al, Fe]_T$ 的增加, 曲线的 pH 平台增加。并使得铝铁共聚物在连续碱滴定过程中, B 越来越小时发现有沉淀出现。说明 SiO_2 的参与对 Al, Fe 共聚物溶液的水解-沉淀过程有很明显的影响, 即活性 SiO_2 的存在可促进 Al^{3+} 与 Fe^{3+} 溶液水解-沉淀过程的进行。

从图 4 可见, 经过 24h 熟化后, 聚合氯化铝铁溶液 pH 值大约变化了 0.1~0.5, 尤其在高 B 值时, pH 值变化较为显著, 说明在缓慢滴碱后, Al^{3+} 与 Fe^{3+} 溶液水解-沉淀过程并未达到平衡。在熟化期间, 反应仍会继续缓慢进行。

2.2 PSAFC 中铁的形态分析

根据配合比色实验结果, 将不同 Al/Fe 、B、 $SiO_2/[Al, Fe]_T$ 的聚硅氯化铝铁中铁的三种形态

分布及转化结果列于表 1, 2, 3。可看出聚硅氯化铝铁的形态分布与 B、活性 $SiO_2/[Al, Fe]_T$ 、 Al/Fe 、熟化时间等均有关。

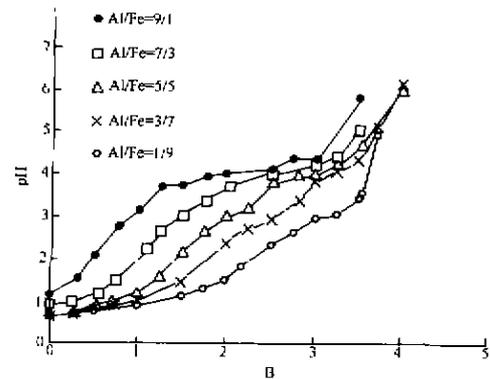
图 2 pH 滴定曲线, $SiO_2/[Al, Fe] = 1$

Fig. 2. Alkali titration curves ($SiO_2/[Al, Fe] = 1$).

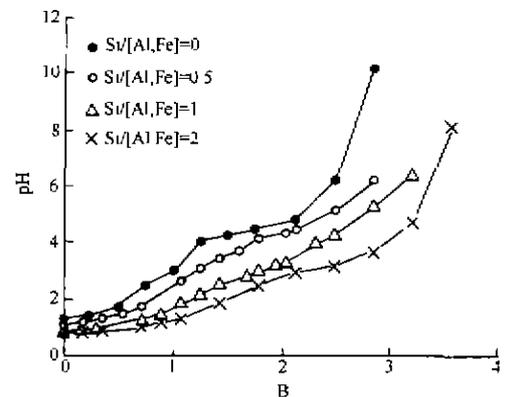
图 3 碱滴定曲线, $Al/Fe = 5:5$

Fig. 3. Alkali titration curves ($Al/Fe = 5:5$).

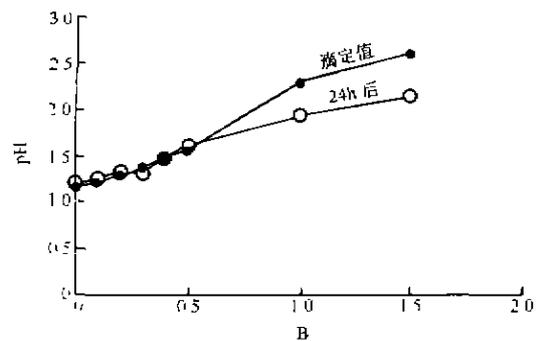


图 4 熟化 24h 后溶液的 pH 值变化情况

Fig. 4. pH changes of coagulation solution after 24 h aging.

表 1 中, 在 SiO_2 含量相同, $B = 0.5$ 时, 随铁含量的增加, $Fe(a)$ 和 $Fe(b)$ 是减少的, 而 $Fe(c)$ 增加。这从一个方面说明了在铝铁共聚物中, 铁的比例不宜大。

从表 2 可看出铁的形态在 B 和活性 SiO_2 含

量不同的变化,活性 $\text{SiO}_2/[\text{Al,Fe}] = 0$,即为聚合氯化铝铁的情况下,随 B 的增加,其溶液的形态变化简单,Fe(a)减少,Fe(b)、Fe(c)的含量增加,这是因为随 OH^- 的加入,水解生成的单体和二聚体进一步聚合生成新的聚合形态。对于聚硅氯化铝铁来说,由于活性 SiO_2 的加入,使得 Fe(a)、Fe(b)、Fe(c)三种形态铁的含量随 B 的变化幅度小,即 B 值越低,活性硅酸对铁的形态分布影响越大,这主要是由于加入的 OH^- 首先与活性 SiO_2 发生反应。当 B 继续增大后, OH^- 与 Fe^{3+} 发生作用,单体铁向聚合铁转化,也使得三种铁的形态分布随 B 的变化幅度而增大。

表 1 不同铝铁摩尔比的三种铁的形态含量、
 $\text{SiO}_2/[\text{Al,Fe}]_T = 0.5, B = 0.5$

Table 1. Concentrations of Fe species as functions of different Al/Fe

Al/Fe	Fe(a) %	Fe(b) %	Fe(c) %
7:3	47.28	29.86	22.83
5:5	46.24	11.85	41.95
3:7	36.82	2.06	61.12

表 2 不同 $\text{SiO}_2/[\text{Al,Fe}]$ 摩尔比和 B 的
三种 Fe 形态含量, Al/Fe 为 5:5

Table 2. Concentrations of Fe species as functions of $\text{SiO}_2/[\text{Al,Fe}]$ mol ratio and B

$\text{SiO}_2/[\text{Al,Fe}]_T$	B	Fe(a) %	Fe(b) %	Fe(c) %
0	0.1	36.8	12.6	50.6
	0.5	16.6	22.1	61.2
	1.0	5.6	25.9	68.5
	1.5	9.8	37.1	53.1
	2.0	4.0	43.9	52.1
0.5	0	42.0	15.4	42.6
	0.5	46.2	11.9	42.0
	1.0	44.0	15.3	40.7
	1.5	16.3	37.0	46.7
	2.0	2.2	43.6	54.2
1.0	0	38.2	4.3	57.5
	0.5	38.4	5.3	56.4
	1.0	40.1	4.5	55.4
	1.5	23.2	2.7	74.2
	2.0	11.0	11.7	77.3

熟化时间对 Fe^{3+} 的形态分布也有影响(见表 3),在熟化期间,溶液中三种形态随熟化时间的延长而变化,Fe(a)于 24h 后即趋于定值,Fe(b)则逐渐转化为 Fe(c),到最后只剩下很小的量。其中,低碱化度的絮凝剂随熟化时间的变化较高碱化度的慢。这说明在熟化期间,溶液仍然继续缓慢地向高聚体形态方向发展,并随时间延长,高 B 的絮凝剂会生成凝胶沉淀。在低碱化度($B \leq 1.0$)

的絮凝剂随熟化时间再度延长后(熟化时间为 17 天),溶液中铁的三种形态出现了 Fe(a)、Fe(b)含量增加,Fe(c)含量减少的情况,这可能是由于低 B 的絮凝剂中 OH^- 与 Fe^{3+} 结合不稳定,熟化时间过长,使得聚合态铁有向单体铁转化的趋势。

表 3 熟化时间对 PSAFC 中铁的形态影响

Table 3. Concentrations of Fe species as functions of B and aging time

B	熟化时间(d)	Fe(a) %	Fe(b) %	Fe(c) %
0	1	42.0	15.4	42.6
	8	35.4	4.6	60.1
	17	39.5	4.1	56.3
0.5	1	46.2	11.9	41.9
	8	34.3	3.8	62.0
	17	39.1	5.0	56.0
1.0	1	43.95	15.34	40.71
	8	32.71	3.09	64.24
	17	36.91	5.76	57.33
1.5	1	16.30	36.99	46.77
	8	13.41	20.24	66.35
	17	7.54	10.29	82.17
2.0	1	2.19	43.6	54.2
	8	0	7.1	93.0
	17	0	6.1	94.0

3 讨论

综合上述实验结果, SiO_2 的加入对铝铁共聚物溶液的水解-沉淀过程有很明显的影响,活性 SiO_2 的存在可促进 Al^{3+} 与 Fe^{3+} 溶液水解-沉淀过程的进行,它取代部分羟基,形成了聚硅酸铝铁的复合配合物。但是 $\text{Al}(\text{III})\text{Fe}(\text{III})$ -二氧化硅体系水解-沉淀的基本过程与 $\text{Al}(\text{III})\text{Fe}(\text{III})$ -氯离子体系水解-沉淀特征相似,说明二氧化硅的加入不会从根本上改变絮凝剂的性质。在铝铁水解共聚过程中,铁离子具有相对高的活性,因而在水解聚合过程中,具有较高的竞争力,其水解聚合先铁而后铝,具体表现为加入的 OH^- 依次与 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 逐步配合而生成各种羟基配合离子, OH^- 与 Fe^{3+} 和/或 Al^{3+} 配合的量取决于铝铁比值,若铁的含量过高,会使得聚合态铁 Fe(c) 含量高。

同时, OH^- 的加入对絮凝剂的形态有重要影响,当 B 为 0 时,即不加入 OH^- 时,溶液中的铁大部分以自由离子或单核羟基配合物的形态存在;当 B 为 0.5~1.0 时,溶液中铁铝的形态逐渐转化为以低电荷的高聚物为主,这可以从铁的形态分析中反应,在这一 B 段,Fe(b) 所占比重明显增加,

Fe(a)减少,也说明了随 OH^- 的加入;B 大于 1.5 后,Fe(a)的含量已经很少,基本上溶液中铁形态已为 Fe(b)和 Fe(c),说明其实存在部分低聚合度的聚合物,但很快高分子量聚合物占优势,达到稳定状态。总之,氢氧根离子的加入使得絮凝剂发生聚合反应,其结果是聚合度不断升高,其总电荷也相应提高,但各聚合物之间的静电排斥将影响其相互接近及进一步聚合。与此同时,各聚合物仍继续水解,结果使羟基增多而电荷降低,从而有利于趋向生成高聚物。絮凝剂最终必须达到聚合与水解的平衡。

4 结 论

PSAFC 是酸性条件下制备的。其主要成分

为铁离子、铝离子和聚硅酸。PSAFC 絮凝剂的混凝机理是铁离子、铝离子水解生成的羟基聚合物强烈地趋向于在界面吸附,这是由多种因素综合作用的结果。其中包括:静电库仑力、分子间范德华力、憎水排斥力以及羟基与表面的键合力等等,而高分子聚硅氯化铝铁具有凝聚和絮凝两个过程,其处理废水时脱稳过程和吸附架桥、沉淀网捕作用同时进行。从其结构、组成上看,PSAFC 的聚合度高,所以能加强粒子间的吸附架桥能力及混凝过程中的网捕作用,可使水中的微小颗粒形成较大的矾花而易于沉降;此外,由于铁离子与铝离子具有阳离子型无机混凝剂的性质,在混凝过程中还具有电中和的能力。所以 PSAFC 絮凝剂具有高效的混凝性能。

参 考 文 献

- [1] 熊毅,土壤胶体,(第二册),北京:科学出版社,1985。
- [2] 周祖康、顾惕人、马季铭,胶体化学基础。北京:北京大学出版社,1996,12月。
- [3] Takushi Yokoyama et al., Retarding and Accelerating Effects of Aluminum on the Growth of Polysilicic Acid Particles. *J. Colloid and Interface Science*, 1991,141(2):559.
- [4] 赵春禄、刘振儒、马刚平等,铝铁共聚作用的化学特征及晶貌研究。环境科学学报,1997,17(2):154。
- [5] 田宝珍、汤鸿霄, Ferron 逐时络合比色法测定 Fe(III)溶液聚合物的形态。环境化学,1989,8(4):27。
- [6] Smith R. W., In Nonequilibrium Systems in Natural Water *Chem. Abs., Advances in Chemistry Series*, 1971,106:250.

SPECIES DISTRIBUTION CHARACTERISTICS OF POLYSILIC ALUMINUM FERRIC CHLORIDES

Wan Yingxin Peng Shaosong

(State Key Lab of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry,
CAS, Guiyang 550002)

Abstract

The hydrolysis-polymerization-precipitation processes of Al^{3+} and Fe^{3+} were studied by pH titration, time complex-colorimetric procedure with Ferron-phenanthroline reagents, and basification degree (B). The results showed that the Al^{3+} and Fe^{3+} species were transformed during the hydrolysis-polymerization processes according to $B(\text{OH}/[\text{Al}, \text{Fe}])$, pH, content of SiO_2 and other factors.

Key words: conformation distribution; basification degree; alkali titration