

聚铁硅型复合无机高分子絮凝剂的形态分布特征

王东升, 汤鸿霄(中国科学院生态环境研究中心环境水化学国家重点实验室, 北京 100085, E-mail: wgds@mail.rcees.ac.cn)

摘要:应用直接与间接形态分析方法相结合, 研究聚铁硅型复合混凝剂形态分布特征的结果表明, 聚合铁硅型复合混凝剂的形态分布随碱化度、氧化硅的种类与 Si/Fe 比的不同而有显明的差异。其中碱化度是决定形态分布的主要因素。3 种氧化硅中 Silica(A) 与 Silica(B) 的特性比较类似, 较 Silica(C) 具有更大的活性, 即对形态分布有着更显著的影响。随着 OH/Fe 比的增加, Fe_a 含量显著下降, 而 Fe_c 含量显著上升。 Fe_b 含量较少, 但也随着碱化度呈略微上升趋势。与聚合铁相比, 呈现出相近的形态分布与转换趋势。在一定碱化度条件下, 随着 Si/Fe 比的增加, 引入 Silica(A) 与 Silica(B) 导致 Fe_a 与 Fe_b 含量上升, 而 Fe_c 含量显著下降。Silica(C) 对其 3 类型态的含量变化影响不大。

关键词:聚合铁; 氧化硅; 混凝; 形态

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2001)01-04-0094

Characterization of Speciation Distribution of IPF-PFSi

Wang Dongsheng, Tang Hongxiao(SKLEAC, Res. Center For Eco-Envir. Sci., Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China E-mail: wgds@mail.rcees.ac.cn)

Abstract: The preparation and speciation distribution characteristic of a new kind of inorganic polymer flocculant(IPF)-PFSi were investigated in detail by the combination of direct and indirect speciation analysis methods. The experimental results show that the speciation distribution of PFSi is decided significantly with basicity, kinds of silica and Si/Fe ratio. Among them, the basicity is one of the main factors. Silica A and silica B exhibit a similar effect, while silica C has limited effect on the hydrolysis of Fe(III). The typical speciation distribution and transformation property of PFCI changes limitedly with the introduction of silica species.

Key words: polyferric chloride; silica; speciation; inorganic polymer flocculant

无机高分子絮凝剂(inorganic polymer flocculant, IPF)作为第二代无机絮凝剂, 具有比传统混凝剂如硫酸铝、氯化铁等效能更优异, 比有机高分子絮凝剂价格低廉的优点, 逐渐成为主流絮凝剂^[1,2]。但是, 在形态、聚合度及相应的凝聚-絮凝效果方面, IPF 仍然处于传统金属盐混凝剂与有机絮凝剂之间。其分子量和粒度大小以及絮凝架桥能力仍比有机絮凝剂差很多, 且存在对进一步水解反应的不稳定性问题。这促使人们研究和开发各种复合型无机高分子絮凝剂。同时, 由于铝系混凝剂可能有一定的毒性, 铁系混凝剂的开发成为目前的热点所在^[3,*]。本文在聚合氯化铁、聚合硅酸的工作基础上, 从水溶液化学研究角度出发, 选择制备了 3 类氧化硅, 探讨其引入聚合铁溶液中所导致的影响, 着重于形态分布与性能所发生的变化。对碱化度、硅铁

比与氧化硅种类的变化所引起的影响进行较为详细的研究。

1 实验材料和方法

1.1 3 类氧化硅的制备

3 类氧化硅 Silica(A), Silica(B) 与 Silica(C) 的制备均参见文献[4]。

1.2 PFSi 样品的制备

(1) 样品编号 样品编号如表 1 所示。其中“ n PFSi(jk)”, n 分别指代碱化度 0, 0.6, 1.0; j 分别指代氧化硅 A, B, C; k 分别表示 Si/Fe 比为 2.0, 1.0, 0.5, 0.2, 0.1。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29807004, 59778019)
作者简介: 王东升(1970~), 男, 博士后, 副研究员。
收稿日期: 2000-04-28

表 1 样品编号

B	Silica	Si/ Fe 比				
		2. 0	1. 0	0. 5	0. 2	0
0	A	0 PFSiA20	0 PFSiA1 0	0 PFSiA05	0 PFSiA02	PFC0
	B	0 PFSiB20	0 PFSiB1 0	0 PFSiB05	0 PFSiB02	
	C	0 PFSiC20	0 PFSiC1 0	0 PFSiC05	0 PFSiC02	
0. 6	A	06 PFSiA20	06 PFSiA1 0	06 PFSiA05	06 PFSiA02	PFC06
	B	06 PFSiB20	06 PFSiB1 0	06 PFSiB1 0	06 PFSiB02	
	C	06 PFSiC20	06 PFSiC1 0	06 PFSiC1 0	06 PFSiC02	
1. 0	A	10 PFSiA20	10 PFSiA1 0	10 PFSiA1 0	0 PFSiA02	PFC10
	B	10 PFSiB20	10 PFSiB1 0	10 PFSiB1 0	0 PFSiB02	
	C	10 PFSiC20	10 PFSiC1 0	10 PFSiC1 0	0 PFSiC02	

(2) PFSi(A,B,C) 的合成 所有试剂除经特殊指明外均使用分析纯试剂.3 种碱化度的 PFSi(A,B,C) 分别以上述制备的 Silica(A,B,C) 加以合成.3.1 mol/ L 的 FeCl₃ 作为贮备液保存.制备过程中,首先将定量的上述贮备液稀释至适宜浓度,在磁力搅拌条件下快速加入刚预制好的 Silica(A,B,C) 至预定 Si/ Fe 值.室温下以 0.6 ml/ min 的滴定速率、高速搅拌条件下滴加 0.5 mol/ L 的 NaHCO₃.所用 NaHCO₃ 的体积数随所设定的碱化度(0,0.6,1.0)而变化.

1.3 形态分析与表征

(1) 逐时络合比色法 采用 2 类逐时络合比色方法,即 Ferron 法与 Si- Mo 法,分别对样品中水解 Fe(III) 及氧化硅的形态分布进行表征.操作方法与步骤均同文献* 所述.

(2) 光子相关光谱分析 本文在前期工作基础上应用光子相关光谱对聚铁硅复合体系进行尝试性研究,详细操作步骤参见文献[5].

2 实验结果与分析

2.1 Ferron 法

样品制备完成经室温 24h 熟化后,以 Ferron 法进行形态分析,所得结果列入表 2 中.

在样品制备中,OH/ Fe 比也即碱化度是决定无机高分子絮凝剂形态分布的重要参数.按照不同的碱化度,聚合铁可以划分为 A、B、C、D 4 类^[6].其中,A、C 2 类具有较好的混凝性能.因此,本研究选用此 2 类的 3 种碱化度(0,0.6,1.0),以考察对聚铁硅型复合絮凝剂形态分布的影响.由表 2 结果分析,碱化度对 PFSi 形态分布有着极大的影响.随着碱化度的增加,Fe_a 含量显著下降,Fe_c 含量显著上升.而 Fe_b 含量甚微,仅在 2%~10% 左右,最高不超过 15%,但也随着碱化度呈略微上升趋势.与聚合铁相比,呈现出相同的形态变化与转换趋势,说明碱化度是决定 PFSi 样品中 Fe_a、Fe_b、Fe_c 3 类形态分布的主要因素,碱化度的增大将导致更

表 2 Ferron 法形态分析结果

No.	Fe _a / %	Fe _b / %	Fe _c / %	No.	Fe _a / %	Fe _b / %	Fe _c / %	No.	Fe _a / %	Fe _b / %	Fe _c / %
0 PFSiA20	100	0	0	06 PFSiA20	97.8	2.2	0.0	10 PFSiA20	85.0	11.6	3.4
0 PFSiA1 0	100	0	0	06 PFSiA1 0	95.7	4.3	0.0	10 PFSiA1 0	77.7	15.9	6.4
0 PFSiA05	100	0	0	06 PFSiA05	89.3	4.0	6.7	10 PFSiA05	72.2	7.6	20.2
0 PFSiA02	100	0	0	06 PFSiA02	81.0	3.1	15.9	10 PFSiA02	64.5	4.9	30.6
0 PFSiB20	100	0	0	06 PFSiB20	98.1	1.9	0.0	10 PFSiB20	87.8	6.7	5.5
0 PFSiB1 0	100	0	0	06 PFSiB1 0	96.7	3.3	0.0	10 PFSiB1 0	77.1	7.6	15.3
0 PFSiB05	100	0	0	06 PFSiB05	83.8	2.7	13.5	10 PFSiB05	71.9	5.5	22.6
0 PFSiB02	100	0	0	06 PFSiB02	81.3	2.4	16.3	10 PFSiB02	67.9	5.5	26.6
0 PFSiC20	100	0	0	06 PFSiC20	78.2	1.3	20.5	10 PFSiC20	58.4	8.9	32.7
0 PFSiC1 0	100	0	0	06 PFSiC1 0	77.4	2.5	20.1	10 PFSiC1 0	60.2	8.0	31.8
0 PFSiC05	100	0	0	06 PFSiC05	79.7	1.9	18.4	10 PFSiC05	62.4	7.0	30.6
0 PFSiC02	100	0	0	06 PFSiC02	77.4	2.4	20.2	10 PFSiC02	63.4	4.0	32.6
0 PFC	100	0	0	06 PFC	79.4	2.5	18.1	10 PFC	64.7	2.8	32.5

表 2 同时表明氧化硅种类及 Si/ Fe 对 PFSi(A) 形态分布的影响.在碱化度为 0 的条件下,所引入氧化硅的种类与含量对其形态影响不大,均以单体形态存在.在碱化度大于 0 条件下,Si/ Fe 对其形态分布有显著影响,但因引入的氧化硅种类不同而有着相应的区别.Silica(A) 与 Silica(B) 表现出类似的性质,即随着 Si/ Fe 增加,Fe(a) 与 Fe(b) 含量上升,而 Fe(c) 含量显著下降.由此可见,一定量的 Silica(A) 与 Silica(B) 有助于抑制 Fe(III) 进一步水解.Silica(C) 则表现出不同特征,即随着 Si/ Fe 增加,其 3 类形态的含量变化不大.表明在聚合铁中引入 Silica 种类对形态分布有较大影响,随其含量的不同有不同的响应.Silica(A) 与 Silica(B) 较 Silica(C) 具有更大的活性,即对形态分布有较显著的影响.但并没有改变聚合铁体系中形态分布以 Fe(a) 与 Fe(c) 为主的特征^[7].

2.2 Si- Mo 法与 PCS 法

对若干经 24h 熟化的样品进行 Si- Mo 逐时络合比色分析,结果如表 3 所示.从表 3 可见,碱化度对样品中氧化硅的形态分布影响较大.碱化度为 0 时,样品中氧化硅形态的分布基本保持不变(与所引入的氧化硅相类似),而原氧化硅样品则随熟化时间的增加迅速发生聚合转化,说明与 Fe(III) 的络合起了一定的抑制作用.随着碱化度的提高,样品中氧化硅的形态分布发生较大变化,且随着 Si/ Fe 不同其影响程度也不同.随 Si/ Fe 增加,其样品中氧化硅形态以 Si₃ 与 Si_c 形态为主,

说明加碱过程促使铁硅之间聚合反应的发生.

对上述样品做进一步 PCS 分析,发现样品 0PFSiA,0PFSiB,0PFSiA20,06PFSiA10,10PFSiA20 以及 06PFSiB20 均因散色光极弱而得不到可信结果.从逐时络合比色分析结果看,上述样品均以低聚体形态为主,因而得不到足够的散色光强.图 1 为若干典型样品的 PCS 图谱.从图 1 可见,随着样品碱化度的增加与 Si/ Fe 的减小,样品颗粒粒度分布渐渐从多峰复杂分布趋向于聚合氯化铁的单一分布状况.结合逐时络合比色结果分析,随着 Si/ Fe 的增加而引起 Si_c 形态的增加是导致样品颗粒态宽峰分布的因素.

3 讨论

无论是液体或固体产品,IPF 皆属于水溶性无机高分子物质.其实质为铝、铁盐类水解过程的中间产物与阴离子或其它基团的结合体.因此,研究水溶液化学及其形态分布与转化规律是发展高效絮凝剂的重要理论基础^[1~3].有关聚合铁、氧化硅的水溶液化学研究已有大量报道^[8~12].研究表明,Fe(III) 具有强烈的水解倾向.其配位水分子可以连续离解失去质子而转化为结构羟基,从而生成多种可能的单体形式.继而快速相互聚合生成低聚体或晶核,并趋向于进一步聚集成为分子量较大的高分子形态.因此,在铁盐溶液中,可以通过引入一定的碱量来制备具有一定稳定性的溶胶.然而,由于铁离子的热力学性能极不稳定,在水溶液中的溶解度非常小,最终将失稳或转化为晶形沉淀析出.因此如何控制其水解过程,并制备具有较强稳定性能的高分子形态为主的水解产物,是铁系无机高分子絮凝剂成功制备的关键与目标.

在常见的无机阴离子中,硅酸根表现出其特殊的性质不仅在于其与 Fe(III) 较强的化学络合作用^[13,14],还在于其自身所具有的聚合胶凝性质^[12].根据其 with 钼酸比色液的不同反应速率,可以将其水溶液中的形态区分为 3 类,记为 Si_a,Si_b 与 Si_c^[12].在本文中制备了 3 种典型的含有不同含量上述 3 类形态的氧化硅,称之为 SilicaA, SilicaB 与 SilicaC,分别以可溶性硅酸盐与水玻璃通过酸化、活化而得.结果表明,氧化硅对 Fe(III) 水解过程的影响作用主要取决于其形态的组成.SilicaA 与 SilicaB 所含有的形态主要为单体或低聚体,即最具反应活性的形态,对 Fe(III) 水解过程产生极大的影响作用.其与 Fe(III) 产生较强的络合作用,随着 Si/ Fe 增加,大量的 Fe(III) 被络合稳定从而阻止了后续的聚合、结晶与颗粒聚集生长过程.滴碱过程中碱的消耗因

表 3 逐时络合比色分析结果(Si- Mo 法)			
No	Si _a / %	Si _b / %	Si _c / %
SilicaA 0h	72.1	13.8	14.1
SilicaA 24h	14.3	1.8	83.9
0PFSiA20	74.4	10.2	15.4
0PFSiA10	72.4	14.3	13.3
0PFSiA05	71.8	13.8	14.4
0PFSiA02	71.8	12.6	15.6
06PFSiA20	25.2	9.9	64.9
06PFSiA10	30.1	15.7	54.2
06PFSiA05	39.4	10.3	50.3
06PFSiA02	72.8	11.2	16.0
10PFSiA20	6.7	22.8	70.5
10PFSiA10	14.9	31.6	55.5
10PFSiA05	50.4	17.3	32.3
10PFSiA02	80.9	9.2	9.9
SilicaB 0h	26.6	9.4	64.0
SilicaB 24h	18.2	0.4	81.4
0PFSiB20	24.8	7.4	67.8
0PFSiB10	22.5	8.9	68.6
0PFSiB05	23.2	4.1	72.7
0PFSiB02	30.6	2.5	66.9

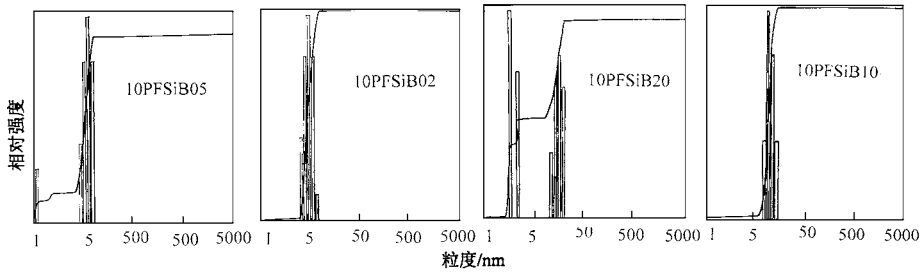


图 1 若干典型样品的 PCS 图谱

SiOH 基团的存在而得以改变,导致更多的 FeOSi 络合物的形成取代了通常的铁单形态,因此 Fe_c 的形成得以抑制.然而,其总体形态分布与转化规律的模式并没有因为氧化硅的存在而发生显著变化.从 Ferron 分析结果看,随碱化度的增加,所生成的形态主要为 Fe_a 与 Fe_c ,而 Fe_b 未见有大的变化.但从另一角度分析,氧化硅的自聚作用则因络合作用得到显著抑制,从 Si-Mo 逐时络合比色的结果可以得到证实.虽经 24h 熟化, Si_a , Si_b 与 Si_c 的含量与反应前的分布状况基本一致,而未与 Fe(III) 相作用的氧化硅随着熟化时间的增长则发生显著变化.但是 SilicaC 在 Fe(III) 水解过程中显得较为惰性,在于其与 SilicaA 和 SilicaB 相比处于高度聚集状态,仅有少量的表面 SiOH 基团可以参与反应.

4 小结

根据 Ferron 逐时络合比色法,可以将聚合铁硅型复合混凝剂的形态分为 Fe_a , Fe_b 与 Fe_c .其含量分别随碱化度、氧化硅的种类与 Si/Fe 比的不同而有明显差异.其中碱化度是决定形态比分布的主要因素.3 类氧化硅中 Silica(A) 与 Silica(B) 的特性比较类似,较 Silica(C) 具有更大的活性,即对形态分布有着更显著的影响.但并没有改变聚合铁体系中形态分布以 Fe_a 与 Fe_c 为主的特征.

一般而言,随着 OH^-/Fe 的增加, Fe_a 含量显著下降,而 Fe_c 含量显著上升. Fe_b 含量较少,但也随着碱化度呈略微上升趋势.与聚合铁相比,呈现出相近的形态变化与转换趋势.在一定碱化度条件下,随着 Si/Fe 的增加,引入 Silica(A) 与 Silica(B) 导致 Fe_a 与 Fe_b 含量上升,而 Fe_c 含量显著下降,而引入 Silica(C) 对其 3 类形态的含量变化影响不大.

参考文献:

- 1 汤鸿霄.无机高分子絮凝剂的研究、生产与应用.资源、发展与环境保护,见:钱易等编.第三届海峡两岸环境保护学术研讨会论文集.北京:中国环境科学出版社,1995.27~33.
- 2 汤鸿霄.羟基聚合氯化铝的絮凝形态学.环境科学学报,1998,18(1):1~10.
- 3 王东升,韦朝海.无机混凝剂的研究及其发展趋势.中国给水排水,1997,13(5):20.
- 4 王东升,汤鸿霄.三类氧化硅的制备及其形态转化特征.环境化学,1997,16(6):515.
- 5 王东升,汤鸿霄,曹福苍.光子相关光谱在 1PF 形态表征中的应用.环境化学,1997,16(5):442.
- 6 Tang H X, Stumm W. The coagulation behaviors of Fe(III) polymeric species- I. Preformed polymers by base addition. Water Res., 1987, 21, 115.
- 7 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):8.
- 8 Sylva R N. The hydrolysis of iron(III). Rev. Pure & Appl. Chem., 1972, 22:115.
- 9 Flynn C M. The hydrolysis of inorganic iron(III) salts, Chem. Rev., 1984, 84:31.
- 10 Schneider W. Hydrolysis of iron(III)-Chaotic olation versus nucleation. Comments on Inorg. Chem., 1984, 3:205.
- 11 Schneider W, Schwyn B. The hydrolysis of iron in synthetic biological and aquatic media. in Aquatic Surface Chemistry, (Stumm, W., Eds.), NY: John Wiley & Sons, 1987.
- 12 Iler R K. The chemistry of silica, NY: John Wiley & Sons, 1979.
- 13 Weber W J, Stumm W. J. Inorg. Nucl. Chem., 27:237. 1964.
- 14 Olson, O Melia C R. J. Inorg. Nucle. Chem., 36:1178. 1973.