

新型复合聚硅硫酸铁铝(PFASSi)的形态分布研究*

魏在山¹, 徐晓军², 宁平²

(1. 中山大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510275;

2. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: PFASSi的形态分布研究表明, 它的最优技术指标为 $B = 1.5 \sim 2.0$, $\text{Fe} + \text{Al}/\text{Si}$ 或 Fe/Al 摩尔比均为 10:1, pH 为 2.0~4.0, 熟化 24 h; 硅的加入会产生很强的协同效应, 使无机高分子絮凝剂 PFASSi 较单纯聚硅酸和单纯的聚铁的絮凝能力增强很多, 有效成分高, 絮凝效果更好。

关键词: 新型复合; 聚硅硫酸铁铝; 形态分布; 混凝剂

中图分类号: O631 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2003) S1-0147-03

如何科学地进行无机高分子絮凝剂(IPF)的分子设计以及实行应用过程的针对性选择是当前IPF生产与应用过程中面临的一个迫切的问题, 研究其化学组成、各种形态结构、功能及其分布与转化规律, 成为推动IPF进一步发展的核心所在^[1]。

以钛白废酸和粉煤灰为原料, 已制得用于废水处理的新型复合聚硅硫酸铁铝(PFASSi)絮凝剂。就其实质而言, PFASSi 是铁铝硅水解过程中的中间产物, 即多核配合物和无机高分子络合物。IPF 在水溶液中水解-络合-聚合-胶凝-沉淀-晶化等一系列反应过程中形态转化及分布, 一直是研究的热点和发展高效絮凝剂的主要理论基础, 对于深入阐明IPF的高效絮凝机理具有十分重要的意义^[2]。

目前对形态的研究方法中, Ferron 逐时络合比色法是一种较为简便易行、快速准确的方法^[3], 其原理是利用显色剂 Ferron 与 Fe、Al 化合物络合的动力学差异, 将 Fe、Al 在溶液中水解聚合的形态分为三类, Fe_a 、 Al_a , Fe_b 、 Al_b , Fe_c 、 Al_c 。Ferron 逐时络合物比色法需用的仪器和试剂: 721B 光栅型分光光度计, Ferron 试剂俗称试铁灵、高铁试剂, 即 7-碘 8-羟基喹啉 5-磺酸。Fe-Ferron 法所用的试剂: 0.2% Ferron 试剂 (0.5 g 高铁试剂溶于 2~50 mL 蒸馏水中); 20% NaAc; 体积比为 1:1 的 HCl。Al-Ferron 法用的混合比色-缓冲液: 一次性配制 500 mL 内含 250 mL 0.2% 的 Ferron 溶液 (内含 0.01% 的邻菲罗啉), 100 mL 35% NaAc, 100 mL 10% 盐酸羟胺 (内含 4 mL 1:1 HCl), 定容。配好的混合液静置 4~5 d 后使用。测定时只需取一

定量的混合比色-缓冲液即可。

1 实验结果与分析

影响 PFASSi 形态转化的因素主要有铁铝总浓度, $(n(\text{Fe}) + n(\text{Al}))/n(\text{Si})$ 、 $n(\text{Fe})/n(\text{Al})$ 值、碱化度、熟化时间、共存阴离子等, 本文共存阴离子为硫酸根离子, 其对形态分布的影响可忽略。

1.1 碱化度 B 对聚合物形态转化的影响

在 $n(\text{Fe})/n(\text{Al}) = 10$, $(n(\text{Fe}) + n(\text{Al}))/n(\text{Si}) = 10:1$, 熟化时间均为 24 h 的条件下, 碱化度 B 对聚合物形态分布的影响如图 1 所示。从图 1 中可看出, 随着碱化度的增加, 聚合物 PFASSi 的 Fe_b 的含量逐渐增加, Al_b 的含量在也逐渐增大, 当 $B > 1.5$ 时, Al_b 的含量增加平缓。这主要是因为加入氢氧根离子可使铁铝的水解平衡正向移动, 促使羟基桥连聚合, 从而使一部分 Fe_a 、 Al_a , 在预聚合时即可转化为 Fe_b 、 Al_b 。 Fe_b 、 Al_b 的含量随着碱化度的增大而增大, 并且 $\text{Fe}_b > \text{Al}_b$ 。主要是因为铁和铝的离子半径不同, 从而其与羟基亲和力不同而引起的聚合反应速度和强度差别造成的。碱化度越高, 自由离子和单核羟基络合物越少, 中间多核络合物和高聚合物越多, 容易与 Ferron 反应的络合物越少, 而难与 Ferron 反应的络合物则较多。说明高碱化度值 (含铁或铝) 的絮凝剂从理论上讲比低碱化度的一般要好, 但随着碱化度的增加, 絮凝剂的稳定性降低, 在实用中可能受到放置时间的限制。对于 PFASSi, 碱化度低时, 由于 Fe (III) 水解速度快, 铁的高聚合物占优势, 中间形态少且不稳定。

* 收稿日期: 2003-04-08

基金项目: 云南省选冶重点实验室开放基金资助项目 (2001)

作者简介: 魏在山 (1968 年生), 男, 博士, 讲师; E-mail: weizaishan@163.net

碱化度高时, $\text{Al}(\text{III})$ 的水解程度增大, 铝的高聚合物占优势, 中间形态相对较多且较稳定。碱化度在 1.5~2.0 之间为好。

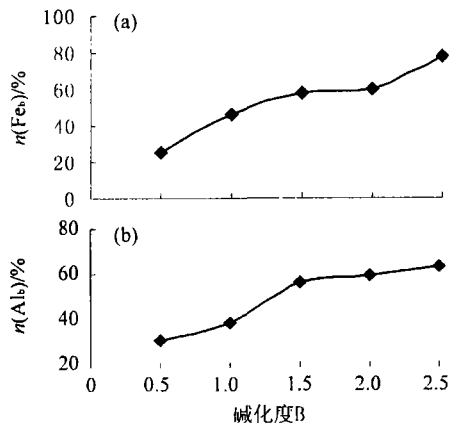


图 1 碱化度 B 对 Fe_b (a) 和 Al_b (b) 的影响
Fig.1 The effect of alkali on Fe_b (a) and Al_b (b)

1.2 $(n(\text{Fe}) + n(\text{Al}))/n(\text{Si})$ 对聚合物形态转化的影响

在 $n(\text{Fe})/n(\text{Al}) = 10$, $B = 2.0$, 熟化时间均为 24 h 的条件下, $(n(\text{Fe}) + n(\text{Al}))/n(\text{Si})$ 对聚合物形态转化的影响如图 2 所示。从图 2 (a) 可知, 随着 $(n(\text{Fe}) + n(\text{Al}))/n(\text{Si})$ 的增加, Fe_b 的含量呈曲线性变化。由图 2 (b) 可得, 随着 $(n(\text{Fe}) + n(\text{Al}))/n(\text{Si})$ 的增加, Al_b 的含量逐渐增大, 到 $(n(\text{Fe}) + n(\text{Al}))/n(\text{Si})$ 的值为 2.0~2.5 时, Al_b 基本没有变化。到 $(n(\text{Fe}) + n(\text{Al}))/n(\text{Si})$ 为 10 时, Fe_b 、 Al_b 的含量最高。这是因为硅的加入会产生很强的协同效应, 使无机高分子絮凝剂较单纯聚硅酸和单纯的聚铁聚铝的絮凝能力增强很多。聚硅硫酸铁铝的特殊高效絮凝能力是由于硅的加入, 可促进铁铝的水解, 使聚合物中的 Fe_b 、 Al_b 的含量增大。特别是水解形成的聚硅酸显阴性, 可强烈与聚铁聚铝的阳性相吸, 进而硅酸离子取代低聚体中的氢氧根离子, 从而使 Fe_b 、 Al_b 有效成分增加。 SiO_3^{2-} 阴离子比例对其絮凝剂水解聚合形态电荷影响较大, SiO_3^{2-} 阴离子比例过高, 将导致絮凝剂的电中和吸附凝聚脱稳作用降低。

1.3 熟化时间对聚合物形态转化的影响

在 $n(\text{Fe})/n(\text{Al}) = 10$, $(n(\text{Fe}) + n(\text{Al}))/n(\text{Si}) = 10:1$, $B = 2.0$ 的条件下, 熟化时间对聚合物形态转化的影响如图 3 所示。从图 3 可得, 熟化时间对 Fe_b 的影响与对 Al_b 的影响情况恰恰相反。随着熟化时间的增加, 24 h 之内, Fe_b 、 Al_b 含量变化较大, 24 h 之后逐渐趋于平稳。 Fe_b 的含量随熟化时间的增加而减少; 而 Al_b 的含量随熟化时间的增加

而增加。这说明: 铁系絮凝剂的水解速度比铝系的要快得多, 铁的水解速度快, 制成后 Fe_a 很快转化为 Fe_b , 随着熟化时间的增加, Fe_b 继续转化成 Fe_c , Fe_b 的含量相对减小。铝的水解速度慢, 24 h 前部分 Al_a 转化为 Al_b , 所以 Al_b 的含量不高, 当 Al_a 转化为 Al_b 的速度与 Al_b 转化 Al_c 的速度相等的时候, Al_b 基本保持不变。铁铝共聚, 硅的加入对增加 PFASSi 的稳定性有很强的协同增效作用。本研究制备的 PFASSi 放置 1 年以上仍很稳定。这说明, PFASSi 确为有价值的高效无机高分子絮凝剂。

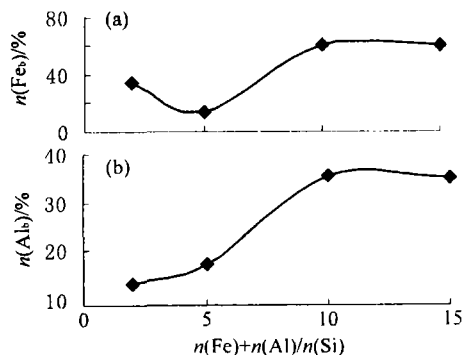


图 2 $(n(\text{Fe}) + n(\text{Al}))/n(\text{Si})$ 对 Fe_b (a) 和 Al_b (b) 的影响
Fig.2 The effect of $(n(\text{Fe}) + n(\text{Al}))/n(\text{Si})$ on Fe_b (a) and Al_b (b)

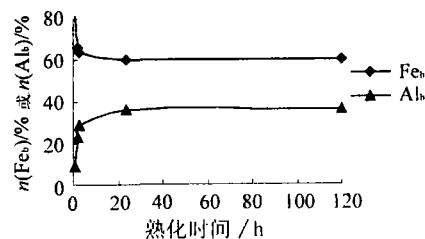


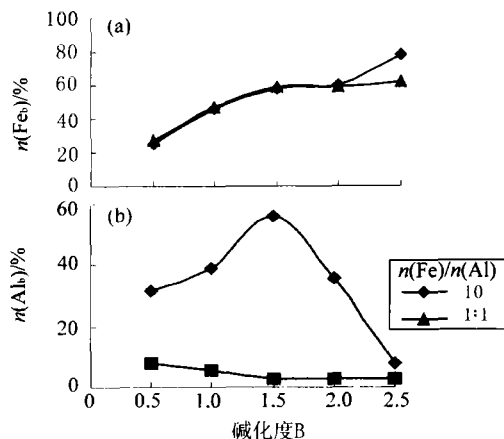
图 3 熟化时间对形态分布的影响
Fig.3 The effect of Si and aging time on the species distribution

1.4 $n(\text{Fe})/n(\text{Al})$ 对聚合物形态分布的影响

在 $(n(\text{Fe}) + n(\text{Al}))/n(\text{Si}) = 10:1$, 熟化时间为 24 h 的条件下, $n(\text{Fe})/n(\text{Al})$ 对聚合物形态转化的影响如图 4 所示。由图 4 (a) 可知, 在 $B < 1.5$, $n(\text{Fe})/n(\text{Al})$ 对 Fe_b 的含量的影响很小, 而 $B > 1.5$ 时, $n(\text{Fe})/n(\text{Al})$ 对 Fe_b 的含量影响变大, $n(\text{Fe})/n(\text{Al}) = 10:1$ 比 $n(\text{Fe})/n(\text{Al}) = 1:1$ 的 Fe_b 的含量高。从图 4 (b) 可得 $n(\text{Fe})/n(\text{Al})$ 对 Al_b 的含量的影响很大, $n(\text{Fe})/n(\text{Al}) = 10:1$ 比 $n(\text{Fe})/n(\text{Al}) = 1:1$ 的 Al_b 的含量要高得多。这说明铁铝共聚后, 水解聚合相互牵制, $n(\text{Fe})/n(\text{Al}) = 10$ 时, 有效成分高, 絮凝效果更好。

1.5 硅的加入对絮凝剂形态分布的影响

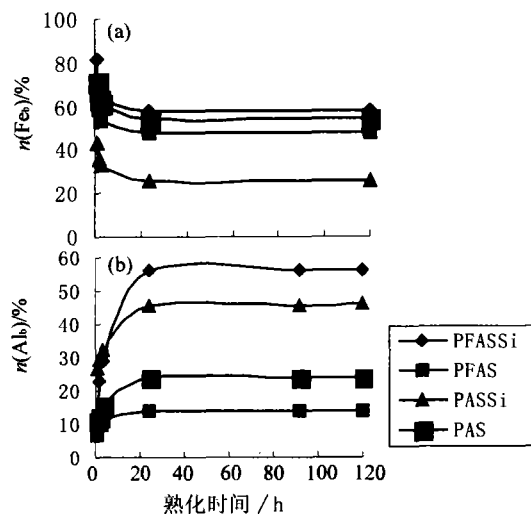
铁铝硅共聚将会产生很强的协同效应, 使无机

图4 $n(Fe)/n(Al)$ 对 Fe_b (a)和 Al_b (b)的影响Fig.4 The effect of $n(Fe)/n(Al)$ on Fe_b (a) and Al_b (b)

高分子絮凝剂较单纯的聚硅酸和单纯聚铁聚铝的絮凝能力提高很多。研究认为, 新型絮凝剂特殊高效的絮凝能力是由于硅的加入促进铁铝的水解-聚合, 硅酸离子取代低聚体中的氢氧根离子, 从而使有效成分增加所致。由图5可知, 熟化时间对 Fe_b 的影响与对 Al_b 的影响情况恰恰相反。硅的加入对铁的影响起牵制作用, 会抑制铁的水解, 相反的是硅的加入对铝的起促进水解作用, 使 PFASSi、PASSi 中 Al_b 含量增大。但硅的加入会促进 PFASSi 中 Fe、Al 水解, 在溶液中铁铝硅相互促进水解, 使 PFASSi 中 Fe_b 、 Al_b 含量增大, 有效成分更多, 混凝效果更好。并且通过实验发现 PFASSi 处理废水所带的色度或浊度比 PFS、PAS 处理废水要少得多, 混凝效果好。

2 结语

聚硅硫酸铁铝 (PFASSi) 的形态分布研究表明, ①碱化度低, 铁的高聚合物占优势, 中间形态少且不稳定; 碱化度高, 铝的高聚合物占优势, 中间形态相对较多且较稳定。碱化度在 1.5~2.0 之

图5 硅、熟化时间对 Fe_b (a) 和 Al_b (b) 的影响Fig.5 The effect of Si and aging time on Fe_b (a) and Al_b (b)

间为好。②硅的加入会产生很强的协同效应, 使无机高分子絮凝剂 PFASSi 较单纯聚硅酸和单纯的聚铁的絮凝能力增强很多, $(n(Fe) + n(Al))/n(Si)$ 为 10 时, Fe_b 、 Al_b 的含量最高。③熟化时间对 Fe_b 的影响与对 Al_b 的影响情况恰恰相反。随着熟化时间的增加, 24 h 之内, Fe_b 、 Al_b 含量变化较大, 24 h 之后逐渐趋于平稳; Fe_b 的含量随熟化时间的增加而减少, 而 Al_b 的含量随熟化时间的增加而增加。④铁铝共聚后, 水解聚合相互牵制, 铁铝摩尔比值为 10 时, 有效成分高, 絮凝效果更好。

参考文献:

- [1] 王东升, 汤鸿霄. 分形理论在混凝研究中的应用与展望[J]. 工业水处理, 2001, 21(7): 16-19, 44.
- [2] 汤鸿霄. 无机高分子絮凝剂的几点新认识[J]. 工业水处理, 1997, 17(4): 1-5.
- [3] 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[J]. 环境化学, 1989, 8(4): 27-39.

The Species Distribution Study of Polymer Ferric Aluminum Sulfate Silicate (PFASSi) Flocculant

WEI Zai-shan¹, XU Xiao-jun², NING Ping²

(1. School of Environmental and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

2. College of Environmental and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The studying results of the species distribution of PFASSi show that the optimal technical indexes of PFASSi product are as follows: $B = 1.5 \sim 2.0$, $(n(Fe) + n(Al))/n(Si)$ or $n(Fe)/n(Al) = 10:1$, $pH = 2.0 \sim 4.0$ and valid concentration is about $0.2 \sim 0.4$ mol/L. The Si affiliation is strongly in conjunction with the effect. This makes flocculant effectiveness of PFASSi. Compared with polysilicic and polyferric, the validity composition is high and the result of flocculant is better.

Key words: novel; PFASSi; the species distribution; flocculant