

离子交换法探究铝硅复合絮凝剂的凝聚机理

赵奎霞¹, 朱书全¹, 于 妍¹, 赵华章², 栾兆坤²

(1. 中国矿业大学北京校区化学与环境工程学院 北京 100083 ;

2. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室 北京 100085)

摘 要:采用正硅酸(TEOS)与聚合氯化铝(PAC)复合制备新型铝硅复合絮凝剂(TEOS-PAC),以复合成分之间的作用特性作为研究复合絮凝剂凝聚作用机理的基础,采用离子交换法完全置换复合成分中与 Al 复合的 Si,通过测 Si 形态,计算 Si-Al 复合率;同时,考查碱化度和硅铝摩尔比对复合率的影响以及复合率对混凝除浊效果的影响,并由此探究絮凝剂的凝聚机理;最后与传统的 ^{27}Al NMR 研究结果进行对照验证。结果表明,与传统聚铝硅相比,以正硅酸为硅源的铝硅复合絮凝剂含有更多的硅氧铝键,其硅铝间作用特性更强,絮凝效果更好;复合絮凝剂中聚硅与聚铝相互反应生成的新产物在絮凝剂凝聚作用中贡献最大。

关键词:铝硅复合絮凝剂;离子交换法;复合率; ^{27}Al NMR

中图分类号:TQ314.253

文献标识码:A

文章编号:1000-3770(2006)05-0011-03

本文采用离子交换法研究了复合絮凝剂中硅铝间的作用特性,通过考察复合率对除浊效果的影响,分析其絮凝机理,并利用传统的 ^{27}Al NMR 法加以对照验证。

1 实验部分

1.1 实验仪器

BS110S 分析天平, HZQ-C 空气振荡器, HACH-DR/4000U 光谱仪, JTY 型混凝实验搅拌器, HACH 2100N 浊度仪(HACH COMPANY-SALES DEPT)。

1.2 实验材料

棕褐色阳离子交换树脂(732#),以常规方法洗去杂质。

1.3 实验方法

1.3.1 样 品

A 样品:按预定比例将定量浓度为 0.25mol/L 的 AlCl_3 溶液、TEOS 溶液和蒸馏水加入三口烧瓶中,再在室温快速搅拌,用恒流泵缓慢滴加定量的浓度为 0.25mol/L 的 NaOH 溶液。所得溶液静置 24h 后测定形态。

B 样品:先按传统方法制得活化硅酸^[1],然后按上述步骤进行。

1.3.2 离子交换法测硅铝复合量

取阳离子交换树脂 8g,待交换样品 10mL,放入 100mL 锥形瓶中,再加蒸馏水至刻度线。然后置于振荡器中振荡 2.5h,用阳离子交换树脂完全置换与 Al 复合的 Si。取出后再测其 Si 形态,计算交换后剩液里的 Si_R ,则与 Al 复合的 Si,即为 Si 的引入量 $\text{Si}_i = \text{Si}_T - \text{Si}_R$,由此可证明硅铝间的复合。 Si_i 的多少可反映与 Al 复合的 Si 量的多少。

1.3.3 絮凝实验

于混凝实验搅拌器快速搅拌 (200r/min) 下向 500mL 水样中加入一定量的絮凝剂,持续 2min 后转入慢速搅拌(60r/min),再持续 7min,停止,然后静置 20min,于液面下约 2cm 处取上清液,测定其浊度。

1.3.4 确定树脂用量及振荡时间的实验

洗净 5 个锥形瓶(250mL),选择 $B=0$, $\text{Si}/\text{Al}=0.25$ 的样品进行交换实验。阳离子交换后测 Al 形态,以剩液中不存在铝形态为准,确定树脂用量及振荡时间。

2 结果与讨论

2.1 复合率大小的比较

先测定 Si 形态,利用 Si 反应动力学曲线计算

收稿日期 2005-06-21

基金项目 国家自然科学基金资助项目(50178067)

作者简介 赵奎霞(1970-)女,硕士研究生,研究方向为水处理药剂,联系电话 0317-3036171,E-mail: zcx73@sohu.com。

交换后剩液里的 Si,再计算与 Al 复合的 Si,计算结果表明,相同条件下比较 A 样品和 B 样品对 Si 的复合量,前者总是大于后者。说明 A 样品中 Si-Al 复合物较多, Si-Al 间的作用较强。

Si-Al 间的复合反应,反应生成的复合产物中含有硅氧铝键。在样品 A 合成工艺中,由于正硅酸 (TEOS) 分子边水解边与铝聚合,使小分子铝形态参加聚合的机会增多, TEOS 水解后存在着新鲜活泼的羟基,少部分会发生自身缩聚反应,其余马上与周围的水合铝离子或羟基铝络离子聚合,形成均匀的硅铝共聚物,即与 Si 连接的 4 个氧与 Al 复合的多,与 Si 复合发生自聚反应的少。而在样品 A 合成工艺中,先发生聚合反应的活化硅酸与铝混合后,硅酸中可缩聚的活性基团已减少很多,许多分子链已成为死链,链转移或链终止的几率增大,分子中只有少部分活动自由的端基氧与铝聚合态复合,而且它们更易与较大的铝聚合态(如 Al_{13}) 反应^[2],硅酸中的这些硅氧基团与聚铝离子中起架桥作用的 -OH 间形成氢键,在原有的链状结构中生成支链。

2.2 碱化度和硅铝摩尔比对复合率的不同影响

将 Si/Al=0.1,0.2,0.25 的 A 样品和 B 样品絮凝剂在不同碱化度时硅与铝的复合情况用图 1 表示。

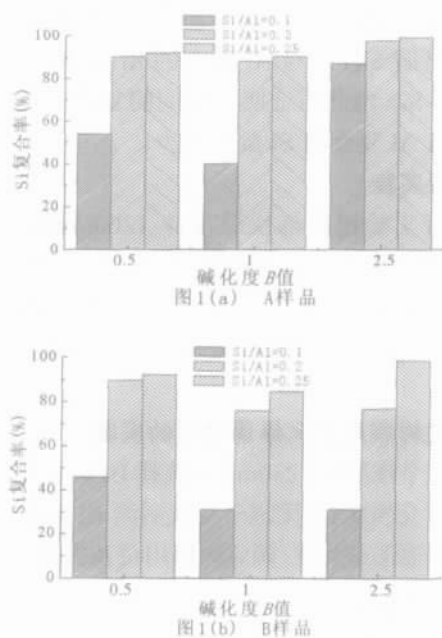


图 1 碱化度和硅铝摩尔比对复合率的影响

Fig.1 Effect of alkalization degree and Si-Al mole ratio on composite Al

从图 1 中可看出,在低碱化度 ($B=0.5\sim 1$) 时,两种絮凝剂样品中 Si-Al 的复合率都很低。这是因为硅酸只与铝聚合体反应,与铝单体不反应^[3],低碱

化度时,溶液中聚合铝的生成量很低,则聚铝与聚硅分布很不均匀,二者接触几率很小。尤其是样品 B 中已经活化的聚硅酸分子中只有少部分活动自由的端基氧与铝聚合态复合,而且它们更易与较大的铝聚合态(如 Al_{13}) 反应,所以样品 B 的 Si-Al 复合率更低。当碱化度的升高使混合液中的聚合铝大幅度增加后, A 样品中 Si-Al 复合率也随之增加,只是随着碱化度的提高,由于聚合铝量的增加幅度越来越小,而导致 Si-Al 复合率增加幅度也越来越小。样品 B 因硅酸中可缩聚的活性基团很少,许多分子链已成为死链,使得其 Si-Al 复合率提高很少。

图 1 还表明,相同碱化度下, Si 的复合量也随 Si/Al 摩尔比值的增加而增加,但增加幅度越来越小。分析其原因有两点:其一,随着 Si 浓度增加,聚铝离子与聚硅离子的结合数目增加,结果使硅氧铝离子体积增大,提高了空间位阻效应,同时增加了硅氧四面体对铝氧四面体负电荷的屏蔽作用,这些都不利于硅铝离子聚合,因而存在 Si 浓度增加,聚合反应速度反而减慢的现象。其二, Si/Al 摩尔比较低时, Si-Al 的复合速度由 Si 浓度控制;若 Al 不变,随着 Si/Al 摩尔比的增加,当与 OH-Si 复合的 OH-Al 接近饱和时,即使增加 Si 的量, Si-Al 的复合率也不会提高很多。

2.3 复合率对混凝效果的影响

图 2 为 A 样品中硅与聚合铝的复合率对其混凝除浊效果的影响。

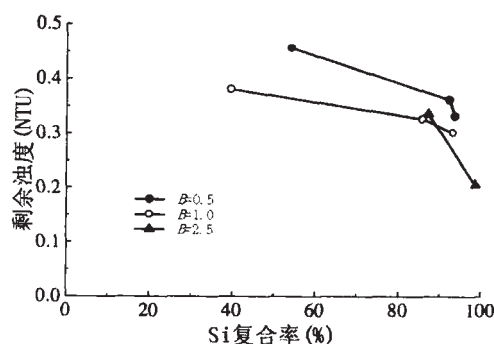


图 2 Si 复合率对混凝除浊效果的影响

Fig.2 Effect of Si compound rate on removal of turbidity

由图 2 可知,絮凝剂的混凝除浊效果是随着硅与聚合铝的复合率的提高而提高的,说明正硅酸与聚合铝的反应产物的凝聚絮凝作用对除浊效果有重要的作用。而且絮凝剂样品碱化度越高,硅与聚合铝的复合率对除浊效果的影响越明显。如在 $B=2.5$ 时,絮凝剂除浊效果提高的幅度最大。文献^[4]曾证明了 A 样品的絮凝性能优于 B 样品,而由 2.1 知 A 样品

中 Si-Al 复合率较 B 样品高,这说明聚硅与聚铝共聚合的反应产物在絮凝剂凝聚絮凝作用中的贡献最大。

2.4 复合絮凝剂凝聚絮凝机理的分析

对于 B 样品,由于聚硅酸是弱酸^[4],在加碱聚合过程中,它本身要消耗一部分 OH⁻。这一方面减少了与铝离子及铝羟基络离子作用的 OH⁻,影响铝水解聚合产物的形态分布;而 A 样品的单体正硅酸水解产生的 Si-OH 也能消耗 OH⁻,且 Si/Al 摩尔比越大,消耗的 OH⁻ 越多,导致 A 样品的 pH 值越低^[9]。实验中测得的 pH 值结果是 A 样品低于 B 样品。这表明硅酸的加入可使溶液的 pH 值降低,从而降低溶液的 OH/Al 比值,其中 A 样品溶液中 OH⁻ 降低的更多。SHIN-ICHIRO WADA 和 KOJI WADA 研究表明^[9],溶液中聚合铝的量与 OH/Al 比值呈线性关系,与 Si/Al 比和反应时间无关。这可推知,硅的引入会减少聚合铝(主要是 Al₁₃)的生成量,且样品 A 中聚合铝的减少量大于样品 B。而聚合铝絮凝剂中起絮凝作用的主要是聚合态,但是混凝实验结果却显示,加硅的聚硅铝絮凝剂除浊效果远远好于聚合铝絮凝剂。还有 2.3 的研究分析结果已得出, Si 与 Al 的复合量越大,混凝除浊效果就越好。因此,聚硅铝复合絮凝剂中起凝聚絮凝作用的除铝聚合形态的电中和作用和高聚合度大分子聚硅酸的架桥絮凝作用外,还包括聚硅与聚铝相互反应生成的新产物硅氧铝聚合物的作用,且其絮凝贡献最大。

3 结 论

离子交换法可定性地研究铝硅复合絮凝剂中铝

硅间作用特性,进而分析絮凝机理。该方法操作简单,数据分析容易,所得结论正确。

与传统聚硅铝絮凝剂相比,正硅酸可缓慢水解,与铝聚合成铝硅分布均匀的分子量较大的聚合物,因而含有更多的硅氧铝键,即以正硅酸为硅源的聚硅铝复合絮凝剂中 Si-Al 间作用特性更强,与 Al 复合的 Si 更多,复合率更高,铝硅共聚生成的新产物更多,絮凝效果更好。

对于铝硅复合絮凝剂,硅的加入使絮凝剂的聚合度比聚合铝增加,铝硅共聚生成了新产物。聚硅铝复合絮凝剂中起凝聚絮凝作用的除铝聚合形态的电中和作用和高聚合度大分子聚硅酸的架桥絮凝作用外,还包括聚硅与聚铝相互反应生成的新产物的作用,而且其絮凝贡献最大。

参考文献:

- [1] 高宝玉,王占生,汤鸿霄.聚硅氯化铝(PASC)混凝剂的颗粒大小及分子量分布[J].中国环境科学,1999,19(4):297-300.
- [2] Wada S-I, Wada K. Formation, composition and structure of hydroxyl-aluminosilicate ions[J]. Journal of Soil Science, 1980, 31: 457-466.
- [3] 赵奎霞,李中和,赵华章,等.新型聚铝硅复合絮凝剂的制备及其絮凝性能研究[J].化工环保,2004,24(1):15-17.
- [4] Iler R K. The Chemistry of Silica[M]. New York: John Wiley & Sons, 1979:185-189.
- [5] SHIN-ICHIRO WADA and KOJI WADA. Formation, composition and structure of hydroxy-aluminosilicate ions. Journal of Soil Science. 1980, 31: 457-467.
- [6] Akitt J W, Farthing A. Aluminum-27 NMR studies of the hydrolysis of aluminum (III), Part 2~5, J C S Dalton Trans., 1981, 1606-1626.

PROBING INTO THE MECHANISM OF COMPOSITE POLYALUMINUM SILICATE FLOCCULANTS WITH ION-EXCHANGE TECHNIQUE

Zhao Kui-xia¹, Zhu Shu-quan¹, Yu Yan¹, Zhao Hua-zhang², Luan Zhao-kun²

(1. China University of Mining Technology, Beijing, 100083, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry,

Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China)

Abstract: Polyaluminium silicate chloride (TEOS-PAC), a new flocculant, was prepared by mixing tetraethylorthosilicate (TEOS) with polyaluminium chloride (PAC). Based on composite content of polyaluminum-silicate being basic to coagulating mechanism, composite silicate was substituted by cation exchange resin, and the composite ratio was calculated by surveying silicate morphology. The coagulating mechanism was analyzed by studying the effect of basicity (B) and Si-Al mole ratio on the composite ratio and the effect of composite rate on the coagulating result. These were further verified by 27Al NMR spectroscopy lastly. The results showed that polyaluminum silicate flocculants from Tetraethylorthosilicate has stronger composition role between poly-aluminum and poly-silicate and better coagulation effect. The new Si-Al product played a main action during the coagulation.

Key words: composite polyaluminum silicate flocculant; ion-exchange technique; composite ratio; 27Al NMR