

以 TEOS 为硅源的聚硅硫酸铁中铁的形态分布研究

郑怀礼^{1,2}, 黄小红³, 何强², 李丹丹³

1. 重庆大学城市建设与环境工程学院, 重庆 400045
2. 重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045
3. 重庆大学化学化工学院, 重庆 400044

摘要 利用正硅酸乙酯代替传统硅酸钠制备活性硅酸, 使之与聚合硫酸铁反应而得到聚硅硫酸铁絮凝剂。由于正硅酸乙酯水解很缓慢, 容易控制, 可得到铁硅分布均匀、重现性好的产物; 这有利于进行聚硅硫酸铁中铁的形态研究。采用 Fe-Ferron 逐时络合比色法和红外光谱法研究了聚硅硫酸铁絮凝剂中铁和硅的形态分布。研究表明: 聚硅硫酸铁絮凝剂中 Fe(a) 形态较多, Fe(b) 和 Fe(c) 含量相对较少。在一定时间内, 随着熟化时间的延长, Fe(a) 和 Fe(b) 含量有所下降, Fe(c) 含量有所增加; 但是当熟化时间到达 5 d 后, 三种形态的变化不大。研究还显示聚硅硫酸铁絮凝剂中铁和硅的形态与其在聚合硫酸铁和聚硅酸中是不同的; 聚合硫酸铁与活性硅酸并非简单的复合, 而是发生了复杂的化学反应, 生成了一种重现性好的新型无机高分子聚硅硫酸铁絮凝剂。

关键词 聚硅硫酸铁; 正硅酸乙酯; 形态分析; 红外光谱; Fe-Ferron 逐时络合比色法
中图分类号: O643 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2008)03-0543-04

引言

研究絮凝剂在水中的形态分布及转化规律, 能更深入地了解其作用机理, 对絮凝剂的制备和应用具有指导意义^[1]。聚硅硫酸铁 (PFSS) 是一种新型的铁硅复合无机高分子絮凝剂, 具有混凝效果好、处理低温低浊水有特效、价格便宜和水中的铁残留量低等优点。近年来有关聚硅硫酸铁等铁系絮凝剂的研究成为无机高分子絮凝剂研究领域的热点之一^[2-7]。目前对聚硅硫酸铁中铁的形态研究还鲜见报道。对聚硅硫酸铁中铁的形态研究较少的原因有: (1) 目前聚硅硫酸铁的制备通常是利用硅酸钠(水玻璃)加酸制得活化硅酸(PS), 然后再将 PS 与聚合硫酸铁 (PFS) 复合。用这种方法容易形成铁硅的嵌段共聚物或各自的均聚物, 产物重现性不好, 从而增加了形态研究的难度。(2) 研究方法和手段较少。例如核磁共振法可较好的分析鉴定铝系絮凝剂中铝的形态及结构; 但是由于铁的顺磁性, 核磁共振法无法用于铁系絮凝剂中铁的形态研究。

本文利用正硅酸乙酯 (TEOS) 为硅源合成了聚硅硫酸铁。TEOS 在水中可水解成硅酸, 然后缩聚可得聚硅酸, 这个过程较为缓和, 容易控制, 可得到铁硅分布均匀, 重现性好的产物, 在固体材料领域得到良好应用^[8]。采用 TEOS 代

替硅酸钠与聚合硫酸铁反应, 采用 Ferron 逐时络合比色法和红外光谱法研究了产物中铁形态分布^[9]。用 TEOS 为硅源的合成方法获得了一些采用以硅酸钠为硅源的常规方法合成物难以得到的成果。

1 实验部分

1.1 主要实验仪器与材料

TU-1810 紫外-可见光谱仪 (北京普析通用仪器有限责任公司), 550 Series 红外光谱分析仪 (梅特勒-托利多仪器有限公司), DZF-602 型真空干燥箱 (上海精宏实验设备有限公司), DF- 型集热式磁力搅拌器 (江苏省金坛市正基仪器有限公司), Delta320 台式 pH 计 (梅特勒-托利多仪器有限公司), 微量取样量器 (50 和 100 μL)。

正硅酸乙酯 (TEOS) (CP, 28.0% SiO_2), 聚合硫酸铁 (密度 $1.6 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 铁含量为 11%), 浓硫酸 (AR), 高铁试剂 (AR), 盐酸 (1:1, 用 AR 的盐酸配制), 醋酸钠溶液 (20%, 用 AR 的醋酸配制)。

1.2 实验方法

1.2.1 聚硅硫酸铁絮凝剂的制备

在 200 mL 烧杯中加入 10.0 mL 的 TEOS, 一定量的聚

收稿日期: 2006-11-02, 修订日期: 2007-02-26

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20777095) 和重庆市自然科学基金重点项目 (CSTC, 2006BA7029) 资助

作者简介: 郑怀礼, 1957 年生, 重庆大学化学化工学院教授 e-mail: zhl6512@126.com

合硫酸铁 (PFS) 和蒸馏水 (加水的目的是控制产物中硅的最终质量浓度为 2.8%)。在 50 ℃ 下反应 1 h, 调节 pH 值到 1.5, 分别合成 $\text{Fe}^{3+}/\text{SiO}_2$ 摩尔比为 0.5, 1 和 2 的聚硅硫酸铁 (PFSS), 将获得的产物静止熟化 24 h 后, 分析测定铁的形态。

1.2.2 形态测定方法

取两支 50 mL 试管, 分别加入 Ferron 标准比色液 (5.0 mL 0.2% 的 Ferron 试剂、5.0 mL 20% 的乙酸钠和盐酸 (1:1) 1.0 mL), 取其中 1 支试管稀释至刻度, 摇匀, 移至比色皿中作空白。用微量进样器加样品溶液于另 1 支试管中, 用去离子水稀释至刻度, 在 1 min 内迅速混匀, 移入比色皿中, 并在 598 nm 波长处测吸光度 A 值, 并连续测定 120 min。

1.2.3 红外光谱测定

将液体样品置于烘箱中于 50 ℃ 左右烘干, 以 KBr 做基底, 采用压片法用红外光谱仪测其红外谱图。

2 结果与讨论

2.1 用 Ferron 法研究 PFSS 中铁形态分布

将 PFSS 进行水解-聚合-沉淀平衡过程。根据铁的不同水解形态与 Ferron 试剂反应速率的差别, 可定量地将 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 划分为 $\text{Fe}(\text{a})$, $\text{Fe}(\text{b})$ 和 $\text{Fe}(\text{c})$ 三类。 $\text{Fe}(\text{a})$ 主要以自由离子、各级单核羟基络合物或低聚体形式存在; $\text{Fe}(\text{b})$ 是 $\text{Fe}(\text{a})$ 向 $\text{Fe}(\text{c})$ 转变的过渡态, 分子量较低, 是一系列多核羟基络合物, 被称为低聚合度无机高分子, 形态不稳定; 未与 Ferron 反应的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 为 $\text{Fe}(\text{c})$, 是以高聚合态或沉淀物形式存

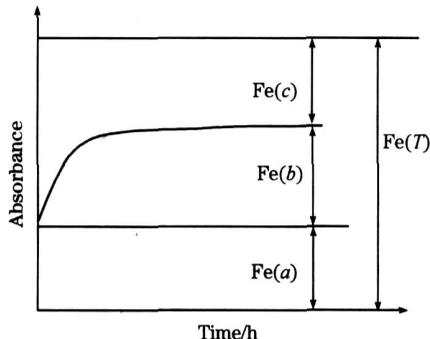


Fig. 1 Sketch-map of working curve of Fe-ferron timed complex colorimetric quantitative method

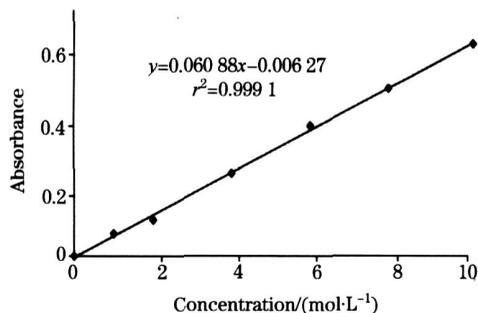


Fig. 2 Standard curve of Fe-Ferron timed complex colorimetric quantitative method

在。将一定浓度的铁溶液与试剂反应, 反应体系吸光度随时间变化, 据此可绘制工作曲线, 见图 1。

结合作业曲线和标准曲线, 可求得 $\text{Fe}(\text{a})$, $\text{Fe}(\text{b})$ 和 $\text{Fe}(\text{c})$ 三种形态的铁含量。

为了得到铁总浓度对应的吸光值 A , 在 598 nm 处测定溶液 A 值作为纵坐标, 以 Fe 的浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 为横坐标, 可得到标准曲线。由图 2 可求得曲线关系为 $y = 0.06088x - 0.00627$, $r = 0.9991$ 。

通过实验研究获得了不同铁硅摩尔比的 PFSS 中铁的三种形态随时间变化情况, 见表 1。

Table 1 Influence of $\text{Fe}^{3+}/\text{SiO}_2$ mole ratio and aging time on Fe-species distribution of PFSS

$\text{Fe}^{3+}/\text{SiO}_2$	铁形态的种类	熟化时间/h			
		2	24	120	240
0.5	Fe(a)	78.4	76.9	70.2	70.3
	Fe(b)	2.1	1.8	1.0	1.0
	Fe(c)	19.5	21.3	20.5	28.7
1	Fe(a)	76.7	76.1	69.6	69.5
	Fe(b)	0.9	0.7	0.6	0.6
	Fe(c)	22.4	23.2	20.4	29.9
2	Fe(a)	76.8	76.2	65.6	65.7
	Fe(b)	1.3	0.8	0.2	0.3
	Fe(c)	21.9	23.0	26.1	34.0

表 1 显示, 从总体上看, PFSS 中 $\text{Fe}(\text{a})$ 的量最多, 占 65% 以上, 亦即铁主要是以自由离子及单核羟基/硅酸基络合物形式存在。

PFSS 中铁的形态分布有两个特征。其一是 $\text{Fe}(\text{b})$ 的量很少, 说明 PFSS 中铁从 $\text{Fe}(\text{a})$ 形态向 $\text{Fe}(\text{c})$ 形态转化是不活跃的, 故产物的稳定性好; 另一特征是 $\text{Fe}(\text{a})$ 占有相当大的比例, 说明 PFSS 中的铁是以中低聚态为主。这两个特征主要是由 PFSS 中铁所处的特殊环境所决定的, PFSS 溶液的 pH 值在 2.0 以下, 酸度高; 这是因为此酸度区域恰好处在硅酸聚合“N”形胶凝曲线的最高点 (或等电点) 之右和最低点之左, 硅酸聚合的酸性机制和碱性机制共存。在此范围内, 适量高价金属离子的加入能起桥联作用, 形成相对稳定的桥联聚合物。本文利用正硅酸乙酯水解得到活性硅酸, 而正硅酸乙酯水解很缓慢, 基本是低聚态的硅与铁离子之间存在络合和吸附作用。对聚合铁形态的研究表明, 在低的 OH^-/Fe 浓度比下, 铁由低聚态向高聚态转化的速度较慢, $\text{Fe}(\text{b})$ 的含量亦低, 同聚硅酸键合的铁与 Ferron 试剂的反应速度较慢。由此可以认为, 由于 PFSS 中的聚硅酸对铁离子具有络合和吸附作用, 加上 PFSS 溶液酸度高, 所以 PFSS 中低聚态的铁向高聚态转化是比较缓慢的, 造成 $\text{Fe}(\text{b})$ 的量始终很少。由于聚硅酸对铁离子的作用, 在用 Ferron 试剂与铁反应时, 铁自由离子及单核羟基络合物在瞬间不能立即全部与 Ferron 试剂反应, 表现出 $\text{Fe}(\text{a})$ 的量比实际值小, 而 $\text{Fe}(\text{c})$ 的量比实际值大; 因此测得的 $\text{Fe}(\text{a})$ 值偏低, $\text{Fe}(\text{c})$ 值偏高。从表 1 还可得知, 随着 $\text{Fe}^{3+}/\text{SiO}_2$ 摩尔比的增加, $\text{Fe}(\text{a})$ 和 $\text{Fe}(\text{b})$ 量都有所减少, 但是当铁硅摩尔比大于 1 时基本不变化。 $\text{Fe}(\text{c})$ 的

量随铁硅摩尔比的增加也有所增加,但是当铁硅摩尔比等于和大于1时 Fe(c)变化很小。

上述结果表明,在一定时间内随着熟化时间延长, Fe(a)的含量逐渐减少, Fe(c)的含量逐渐增多,亦即 Fe(a)逐渐向 Fe(c)转化。然而这一转化过程是比较缓慢的,表现之一一是 Fe(b)的含量很少。熟化5 d后絮凝剂中铁的形态基本不变,进入稳定状态,这有可能是聚铁与硅酸反应生成均聚物,硅铁键合一旦形成比较稳定(与羟铁基键相比)。

2.2 红外光谱法

实验采用铁硅摩尔比为1的 PFSS 来研究的铁和硅的形态。根据 Fe-Ferron 逐时络合比色法,发现合成的 PFSS 熟化5 d后其中铁的形态基本稳定,图3为熟化1和5 d的 PFSS, PS 和 PFS 的红外光谱图。

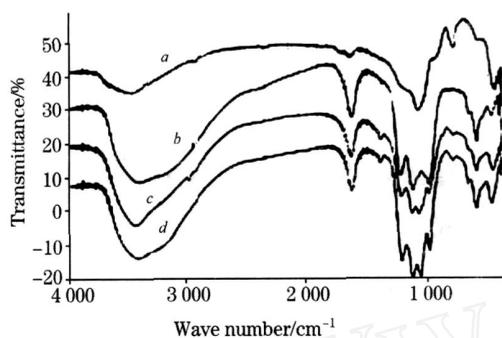


Fig. 3 Infrared spectra of PSA, PFS and PFSS of aging 1 and 5 days

a: PS; b: PFS; c: PFSS of aging 5 days; d: PFSS of aging 1 day

下面根据图3探讨熟化时间对 PFSS 中铁硅形态等因素的影响。图3a谱线显示聚硅酸中硅氧基团中的硅氧之间以共价键结合,硅氧基团较大,在 $1\ 088\ \text{cm}^{-1}$ 处有一极强的特征吸收峰;这一吸收峰为 Si—O—Si 的反对称伸缩振动。图3a谱线在 $959\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为硅氧化合物的环振动。据文献[10]报道, $600\sim 800\ \text{cm}^{-1}$ 属于硅氧四面体的对称伸缩振动,表现为单个的 Si—O 键的特征吸收。在 $792\ \text{cm}^{-1}$ 处有一较弱的吸收峰,这说明单个的 Si—O 键较少,可见在聚硅酸中的反对称伸缩振动和环振动比较明显。

如图3b谱线中在 $3\ 396\ \text{cm}^{-1}$ 处有一强的宽吸收峰,是由聚合硫酸铁中与铁离子相连的—OH和样品中吸附水分子中的—OH基团的伸缩振动产生的。在波数为 $1\ 643\ \text{cm}^{-1}$ 处为水峰,是 H—O—H 的伸缩振动产生的,与文献^[11,12]报道的稍有位移,可能是所用聚合硫酸铁的碱化度不同所致。同硫酸铁的文献谱图相比在波数为 $3\ 200\sim 3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰

变宽,峰面积增加,且峰形有明显的畸变,而每一个凸点均代表特定能量的氢键,说明聚合硫酸铁中是以羟桥连接为主的聚合物,且其内部结合的羟基比较复杂。图3中b谱线在 $1\ 002\ \text{cm}^{-1}$ 处有明显的 Fe—O—H 的弯曲振动的特征吸收峰;在 $1\ 137\ \text{cm}^{-1}$ 处有一强吸收峰, $1\ 234\ \text{cm}^{-1}$ 处有一中等强度吸收峰,它们可能是 Fe—O—Fe 或 Fe—OH—Fe 的弯曲振动,证明有聚合态存在。

对比图3中的4根谱线可知:PFSS和PFS在 $3\ 396$ 和 $1\ 627\ \text{cm}^{-1}$ 处的2个特征吸收峰峰形基本相似,只是峰的面积有所变化,可认为是分子中—OH的伸缩振动和结合水分子 H—O—H 的弯曲振动;与聚硅酸谱线相比,PFSS在波数为 $800\sim 1\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 峰形的变化比较明显,在 PFSS 中 $959\ \text{cm}^{-1}$ 的特征吸收峰消失, $792\ \text{cm}^{-1}$ 的特征吸收峰明显减弱,这说明聚合后聚硅酸的形态发生了变化,单个的 Si—O 减少了,而且硅氧的环振动减弱;与 PFS 谱线相比,PFSS 波数为 $800\sim 1\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 峰变化很大并且吸收较强,这说明聚合物的形态发生了变化,这些峰可能为 Fe—OH—Fe 或 Si—O—Fe 的振动,说明聚合硫酸铁和聚硅酸复合后,PFS 中的水解络合铁离子与共存的聚硅酸发生了反应生成铁硅聚合物。在 $1\ 300\sim 1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 处有多个弱吸收峰,这有可能是中高聚态的羟基聚合铁。

比较熟化1 d和熟化5 d的聚硅硫酸铁絮凝剂的红外光谱图,基本没有什么区别,仅在熟化5 d后的聚硅硫酸铁絮凝剂的红外光谱图中多出两个弱吸收峰, $2\ 978\ \text{cm}^{-1}$ 处为高聚合度的羟基铁, $802\ \text{cm}^{-1}$ 是硅氧四面体,这说明在一定时间内随着熟化时间的延长铁和硅会朝着高聚态缓慢转变。

3 结 论

(1)根据逐时络合比色法,在聚硅硫酸铁絮凝剂中 Fe(a)与 Fe(b)含量随铁硅摩尔比的增加而逐渐减少,Fe(c)含量有所增加。总体上来看,铁形态以 Fe(a)和 Fe(c)为主。在一定时间内随着熟化时间的延长有少量的 Fe(a)向 Fe(c)转变且 Fe(b)量有所减少。熟化时间超过5 d后三种形态的铁基本不变化。

(2)通过红外图谱分析可知,聚硅硫酸铁是以羟桥为主结构连接的高分子复合物。 $3\ 396\ \text{cm}^{-1}$ 处的—OH的伸缩振动和 $1\ 627\ \text{cm}^{-1}$ 处 H—O—H 弯曲振动,表明有羟基结构存在,在 $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 附近 M—OH—M 的振动证明有铁羟基及其聚合态存在,其形态不同于 PFS。聚合硫酸铁与活性硅酸间并非简单的复合而是发生了复杂的化学反应,生成一种新型稳定性和重现性都良好的聚硅硫酸铁絮凝剂。

参 考 文 献

- [1] YUAN Zong-xuan, ZHENG Huai-li, SHU Xing-wu (袁宗宣, 郑怀礼, 舒型武). Journal of Chongqing University, Natural Science Edition (重庆大学学报·自然科学版), 2001, 24(2): 141.
- [2] ZHENG Huai-li, LIU Ke-wan (郑怀礼, 刘克万). Technology of Water Treatment (水处理技术), 2004, 30(6): 316.
- [3] ZHENG Huai-li, YUAN Zong-xuan, GONG Ying-kun (郑怀礼, 袁宗宣, 龚迎昆). Fine Chemicals (精细化工), 2002, 19(8): 450.

- [4] ZHENG Huai-li, LI Fang, LIU Hong(郑怀礼, 李 方, 刘 宏). Chemical Research and Application(化学研究与应用), 2006, 18(5): 492.
- [5] ZHENG Huai-li, GAO Jie, YU Zhen-lan(郑怀礼, 高 杰, 余桢澜). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(4): 581.
- [6] ZHENG Huai-li, PENG De-jun, HUANG Xiao-hong, et al(郑怀礼, 彭德军, 黄小红, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(12): 2485.
- [7] PAN Yun-xia, ZHENG Huai-li, LI Dan-dan, et al(潘云霞, 郑怀礼, 李丹丹, 等). Journal of Environmental Engineering(环境工程学报), 2007, 27(7): 97.
- [8] Kiyoshi Okada, Takahiro Tomita, Yoshikazu Kameshima, et al. Microporous and Mesoporous Materials, 2000, 37: 355.
- [9] WANG Cheryi, ZHANG Cai-hua, BI Shu-ping, et al(王趁义, 张彩华, 毕树平, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(2): 252.
- [10] DONG Qing-nian(董庆年). Infrared Spectroscopy Method(红外光谱法). Beijing: Petrochemical Industry Press(北京: 石油化学工业出版社), 1977. 188.
- [11] ZHONG Ben Yi Xiong(中本一雄). Infrared and Raman Spectroscopy of Inorganic and Coordination Compound(无机和配位化合物的红外和拉曼光谱). Translated by HUANG De-ru, WANG Ren-qing(黄德如, 汪仁庆, 译). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 1986. 230.
- [12] ZHANG Xing-hua, ZHOU Li-yun, TANG Min(章兴华, 周丽芸, 汤 敏). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(1): 39.

Study of Ferric Species Distribution in Polyferric Silicate Sulfate (PFSS) Prepared from Tetraethylorthosilicate (TEOS)

ZHENG Huai-li^{1,2}, HUANG Xiao-hong³, HE Qiang², LI Dan-dan³

1. Faculty of Urban Construction and Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China
2. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region 's Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, China
3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China

Abstract In the present experiment, poly-ferric silicate sulfate flocculants were prepared by using tetraethylorthosilicate and poly-ferric sulfate as raw materials. Because tetraethylorthosilicate has the characteristic of hydrolyzing very slowly, the hydrolyzing reaction was controlled easily. The products feature uniform distribution of ferric and silicate and good repeatability so that it is easy to study the ferric species. Ferric and silicon species distribution in PFSS was investigated by Fe-ferron complexation timed spectrophotometry method and infrared spectrum method. The experiment showed that the amount of Fe(a) in poly-ferric silicate sulfate flocculants was the most in the three species, while the amount of Fe(b) and Fe(c) was small. As the aging time increased, the amount of Fe(b) and Fe(a) would decrease while the amount of Fe(c) would increase for a certain time; But these three species in poly-ferric silicate sulfate flocculants would not change after 5 days of aging. The iron and silicon species in poly-ferric silicate sulfate flocculants were different between poly-ferric sulfate and poly-silicon. There was not simplicial compound but complex reaction between poly-ferric sulfate and poly-silicon. And a new type of inorganic polymer flocculants, i. e. poly-ferric silicate sulfate flocculants was prepared.

Keywords Poly-ferric silicate sulfate; Tetraethylorthosilicate; Species analysis; Infrared spectrum method; Fe-ferron complexation timed spectrophotometry

(Received Nov. 2, 2006; accepted Feb. 26, 2007)