

# 以 TEOS 为硅源的聚硅氯化铝中铝及硅形态分布

赵华章<sup>1</sup>, 彭凤仙<sup>2</sup>, 栾兆坤<sup>1\*</sup>, 王红宇<sup>1,3</sup>, 陈福泰<sup>1</sup> (1. 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; 2. 长沙环境保护学校, 长沙 410004; 3. 浙江大学环境科学研究所, 杭州  
310029)

**摘要:**以正硅酸乙酯 (TEOS) 为硅源, 合成了新型的聚硅氯化铝 (PASC), 利用 Al-Ferron 逐时络合比色法和 Si-Mo 逐时络合比色法分别研究了其 Al 形态及 Si 形态分布, 并与常规方法 (以硅酸钠为硅源) 合成的聚硅氯化铝做了比较. 实验结果表明, 新方法合成的 PASC 具有铝硅分布均匀, 分子量较大, 产品重现性好的优点. 两种方法合成的 PASC 具有相同的 Al 形态分布规律, 即高分子量 Al 形态含量随 B 值 (碱化度) 和 Si/Al 摩尔比的增大而增加, Al 形态随 Si/Al 摩尔比的变化程度随 B 值的增大而增大. 另外通过新方法发现, Si 形态分布也具有规律性并和 Al 形态具有相似的分布特征, 但 Si 形态随 Si/Al 摩尔比的变化程度随 B 值的增大而减小.

**关键词:**聚硅氯化铝 (PASC); 正硅酸乙酯 (TEOS); 铝形态; 硅形态; 碱化度; Si/Al 摩尔比

## Aluminium and silicon species distribution in polyaluminum silicate chloride (PASC) prepared from tetraethylorthosilicate (TEOS)

ZHAO Huazhang<sup>1</sup>, PENG Fengxian<sup>2</sup>, LUAN Zhaokun<sup>1</sup>, WANG Hongyu<sup>1,3</sup>, CHEN Futai<sup>1</sup> (1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085; 2. Changsha Environmental Protection School, Changsha 410004; 3. Institute of Environmental Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310029)

**Abstract:** A new type of polyaluminum silicate chloride (PASC) was prepared by employing tetraethylorthosilicate (TEOS) as silicon source. The aluminium and silicon species distributions in PASC were investigated by Al-Ferron and Si-Mo complexation timed spectrophotometric methods respectively. Compared with the conventional product using sodium silicate as silicon source, the product prepared by the new synthesis method has some advantages, such as symmetrical aluminium and silicon distribution, great molecular weight, and good reproducibility. The PASCs prepared by two different methods have similar characteristics in Al species distribution, that is the content of the Al species with higher molecular weight increases with the rise of Basicity (B) and Si/Al molar ratio, and the effect of Si/Al molar ratio on the Al species distribution is more obvious under higher B value. Furthermore, by means of the new synthesis method, it is discovered that the Si species distribution in PASC has the similar characteristics to the Al species distribution, but the effect of Si/Al molar ratio on Si species distribution is less obvious when B value is increased.

**Key words:** polyaluminum silicate chloride (PASC); tetraethylorthosilicate (TEOS); aluminium species; silicon species; basicity (B); Si/Al molar ratio

研究絮凝剂在水中的形态分布及转化规律, 可以更为深入地了解其作用机理, 在一定程度上对絮凝剂的研制具有理论指导意义. 聚硅氯化铝是一种新型的铝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, 在水中的残留铝低等优点<sup>[1,2]</sup>. 因此, 近几年来有关聚硅氯化铝的研究成为无机高分子絮凝剂研究领域的热点, 而对其形态的研究也是必不可少的. 目前对铝形态的研究较多, 而对硅形态的研究却鲜见报导. 对硅形态研究较少的

收稿日期: 2003-03-27; 修订日期: 2003-07-08

基金项目: 国家 863 重大专项课题 (2002AA601290); 国家自然科学基金 (批准号: 50178067)

作者简介: 赵华章 (1974—), 男, 博士研究生, zhaohuazhang@tsinghua.org.cn; \* 通讯联系人

原因,一方面可能是研究方法较少或没有铝形态研究方法那样普及,另一方面可能是目前聚硅氯化铝的制备是采用在硅酸钠(水玻璃)中加酸制得活化硅酸,然后再与铝聚合.这种方法容易形成铝硅的嵌段共聚物或各自的均聚物,产品重现性不好,从而其形态的研究具有一定难度.

Al-Ferron 逐时络合比色法是研究铝形态的一种重要方法,它是根据 Ferron 试剂与水中各种铝形态反应速度的差异将铝形态人为地划分为 3 类<sup>[3-7]</sup>. 由于不同形态的氧化硅与铝酸铵的反应速率也存在差异,因此可采用类似划分铝形态的方法,采用 Si-Mo 逐时络合比色法将水体中的硅形态加以区分,对此已有研究与应用<sup>[8,9]</sup>. 正硅酸乙酯 (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,在固体材料领域得到广泛应用<sup>[10,11]</sup>. 如采用 TEOS 代替硅酸钠与氯化铝反应,可得到铝硅分布均匀,重现性好的产品.

本文采用 TEOS 为硅源合成了新型的聚硅氯化铝,利用 Al-Ferron 逐时络合比色法和 Si-Mo 逐时络合比色法研究了产品中铝及硅形态分布,获得了一些采用以硅酸钠为硅源的常规方法合成物无法得到的规律.

## 1 实验部分

### 1.1 主要实验仪器与材料

BT01-100 型恒流泵, JJ-1 型精密定时电动搅拌器, HACH DR/4000U 型紫外-可见分光光度计. 正硅酸乙酯 (TEOS),  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , NaOH, 盐酸, Ferron 试剂 (Sigma-Aldrich 产品),  $(\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 以上试剂均为分析纯.

### 1.2 实验方法

1.2.1 合成方法 A 法:向 250 mL 的三口烧瓶中按比例加入定量的浓度为  $0.25 \text{ mol L}^{-1}$  的  $\text{AlCl}_3$  溶液、TEOS 和蒸馏水(加水的目的是控制所有产品的最终总铝浓度相同),然后于室温快速搅拌下采用恒流泵缓慢滴加  $0.25 \text{ mol L}^{-1}$  的 NaOH 溶液至所需量,滴完即反应完毕. 所得溶液静置熟化 24 h 后测定铝及硅形态. B 法:即传统的聚硅氯化铝合成方法. 首先制得活化硅酸<sup>[12]</sup>,然后将活化硅酸代替 TEOS 按 A 法进行.

1.2.2 形态测定方法 Al-Ferron 逐时络合比色法,参照文献[13,14]. Si-Mo 逐时络合比色法,参照文献[8,9]. 其中硅形态的划分方法略作修改,5 min 内与铝酸铵反应的硅百分数为  $\text{Si}_a$ , 5 ~ 50 min 内反应的为  $\text{Si}_b$ , 剩余的硅百分数为  $\text{Si}_c$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 Al 形态分布的结果与讨论

图 1 是由两种方法合成的 PASC 的 Al 形态分布结果. 我们对 Al 形态的各条曲线做了线性回归,结果列于表 1 ~ 表 3 中. 由图 1 和表 1 ~ 表 3 可见,两种方法得到的产品的  $\text{Al}_a$ ,  $\text{Al}_b$ ,  $\text{Al}_c$  形态分布表现出相同的规律性. 随着碱化度的增大,  $\text{Al}_a$  出现明显的下降趋势,  $\text{Al}_b$  和  $\text{Al}_c$  则明显上升. 这说明两种方法合成的聚硅氯化铝的铝形态分布同聚合氯化铝一样,对碱化度有着很大的依赖性. 无论是聚合铝还是聚硅铝,其溶液中不同形态与 Ferron 试剂间的络合反应主要是 Ferron 试剂的磷酸基官能团与聚铝中羟基基团竞争铝离子的解离-络合反应,因此其逐时络合反应速度在某种意义上反映了聚合铝溶液的形态分子的大小及羟基结构转化状况. 而  $\text{Al}_a$ ,  $\text{Al}_b$  和  $\text{Al}_c$  则是 Smith 最早根据 Al 水解形态与 Ferron 试剂的络合反应速度快慢将其分成的 3 种类

型:即  $Al_a$  为水解单体形态,与 Ferron 试剂发生瞬时络合反应部分; $Al_b$  为水解聚合形态,与 Ferron 试剂络合反应缓慢进行部分; $Al_c$  为聚合溶胶或凝胶形态,与 Ferron 试剂反应极缓慢或不反应部分.当聚(硅)铝碱化度增大时,其结构单元也相应增大,由低聚形态向中、高聚形态逐渐发展,并由线型结构向面型、体型结构转化,从而导致 Ferron 试剂对羟基聚(硅)铝分子结构中的铝原子的解离-络合反应难以顺利进行,反应逐渐减慢<sup>[3~7,15]</sup>.这就出现了图 1 中  $Al_a$  含量随  $B$  的增大而下降,而  $Al_b$  和  $Al_c$  含量则上升的趋势.

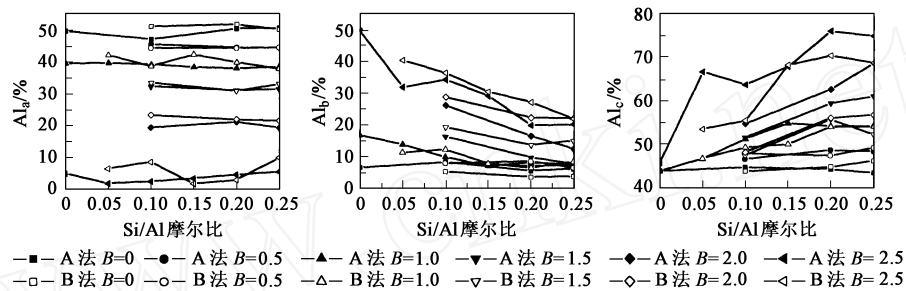


图 1 具有不同  $B$  和  $Si/Al$  摩尔比的 PASC 的  $Al$  形态分布

Fig. 1  $Al$  species distribution of PASC with different  $B$  and  $Si/Al$  molar ratio

表 1  $Al_a$  形态曲线的线性回归结果

| Table 1 Results of linear regression for $Al_a$ curves |       |        |       |         |
|--------------------------------------------------------|-------|--------|-------|---------|
| $B$                                                    | A 法截距 | A 法斜率  | B 法截距 | B 法斜率   |
| 0                                                      | 48.53 | 6.21   | 51.78 | - 4.60  |
| 0.5                                                    | 46.24 | - 8.20 | 44.16 | 0.54    |
| 1.0                                                    | 39.59 | - 6.83 | 42.36 | - 15.64 |
| 1.5                                                    | 32.72 | - 6.94 | 33.50 | - 6.57  |
| 2.0                                                    | 19.43 | 1.71   | 24.34 | - 12.63 |
| 2.5                                                    | 2.72  | 6.33   | 5.37  | 1.82    |

表 2  $Al_b$  形态曲线的线性回归结果

| Table 2 Results of linear regression for $Al_b$ curves |       |          |       |         |
|--------------------------------------------------------|-------|----------|-------|---------|
| $B$                                                    | A 法截距 | A 法斜率    | B 法截距 | B 法斜率   |
| 0                                                      | 7.24  | - 4.74   | 6.12  | - 10.57 |
| 0.5                                                    | 8.33  | - 4.91   | 8.96  | - 7.34  |
| 1.0                                                    | 15.20 | - 37.62  | 12.68 | - 23.18 |
| 1.5                                                    | 21.87 | - 57.94  | 21.96 | - 32.73 |
| 2.0                                                    | 35.25 | - 92.21  | 33.09 | - 47.61 |
| 2.5                                                    | 44.21 | - 107.61 | 44.99 | - 91.96 |

由图 1 和表 1~表 3 还可看出,随着  $Si/Al$  摩尔比的增大,2 种方法得到的产品的  $Al_a$  含量变化不明显, $Al_b$  含量逐渐下降,而  $Al_c$  含量逐渐上升. $Al_b$  和  $Al_c$  含量的变化随  $B$  值增大而增大.以往的研究表明,硅酸只与铝聚合体反应,而与铝单体不反应<sup>[16]</sup>.也就是说铝离子只有在发生水解生成羟基聚合体后才与硅酸反应.由于与硅酸反应的铝水解聚合形态的含量是由  $B$  值决定的,因此  $B$  值直接控制了上述  $Al_b$  和  $Al_c$  含量的变化幅度, $B$  值越大这种变化越明显.

表 3  $Al_c$  形态曲线的线性回归结果

| Table 3 Results of linear regression for $Al_c$ curves |       |        |       |       |
|--------------------------------------------------------|-------|--------|-------|-------|
| $B$                                                    | A 法截距 | A 法斜率  | B 法截距 | B 法斜率 |
| 0                                                      | 44.23 | - 1.45 | 42.09 | 15.19 |
| 0.5                                                    | 45.43 | 13.11  | 46.88 | 6.80  |
| 1.0                                                    | 45.21 | 44.50  | 44.95 | 38.86 |
| 1.5                                                    | 45.40 | 64.89  | 44.53 | 39.30 |
| 2.0                                                    | 45.32 | 90.56  | 42.57 | 60.27 |
| 2.5                                                    | 53.07 | 101.28 | 49.65 | 90.14 |

虽然 2 种方法得到的产品的铝形态分布表现出相同的总体规律性,但二者之间还是略有区别的.对于  $B$  值和  $Si/Al$  摩尔比相同的 A、B 法产品来讲, $Al_b$  的含量相差不大,A 法产品的  $Al_a$  较 B 法产品略低,而  $Al_c$  略高.这是由于二者的反应机理不同造成的.B 法中硅酸钠与  $AlCl_3$  混合之前已经活化,而活化实际上是一个加酸聚合的过程,已有相当数量的聚硅酸形态产生.

这时在加碱条件下与铝聚合,就会得到类似有机高分子的嵌段共聚物,铝和硅分布不均匀,而且容易存在铝和硅各自的均聚物,即聚硅酸和聚合铝各自以独立形态存在.这个问题实际上在采用 B 法,即先将活化的硅酸与铝盐混合后再加碱聚合,已得到一定程度的解决.如果采用复聚反应<sup>[12]</sup>,即将聚硅酸和聚合铝直接混合聚合,则会出现更多的铝硅均聚物或嵌段共聚物.而 A 法的反应机理则是 TEOS 水解和聚合同时进行.在水解前,TEOS 分子与  $Al^{3+}$  混合非常均匀,硅与铝的接触机会较前 2 种方法明显增多,TEOS 一旦水解,就会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,从而导致体系中铝单体或低聚态直接减少,即  $Al_0$  降低.而 TEOS 水解是一个相对缓慢的过程,这种缓慢的水解聚合反应容易产生更大分子量的聚合物,在铝形态分布中即表现为  $Al_c$  增加.

## 2.2 Si 形态分布的结果与讨论

图 2 和图 3 是 Si 形态分布的结果.为了更容易地发现规律性,我们仍然对各条曲线做了线性回归,结果见表 4.由于截距在 Si 形态分布里面没有明确的意义,因此未在表中列出.由图 2 和图 3 及表 4 可看出,A 法产品 Si 形态分布存在着明显的规律性,而 B 法产品 Si 形态分布规律却不明显,这归根到底还是由于两种方法的反应机理不同造成的.由于 B 法中硅酸在与铝

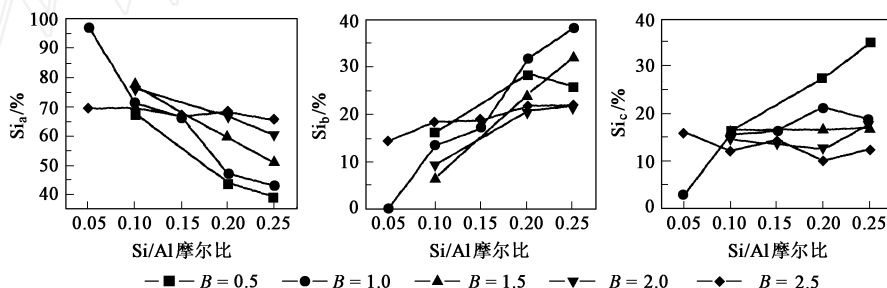


图 2 PASC(A) 中 Si 形态分布随 B 和 Si/Al 摩尔比的变化

Fig. 2 Effects of B and Si/Al molar ratio on Si species distribution in PASC(A)

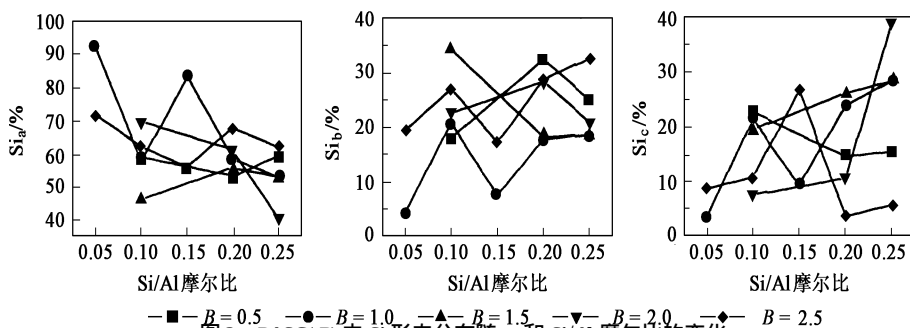


图 3 PASC(B) 中 Si 形态分布随 B 和 Si/Al 摩尔比的变化

Fig. 3 Effects of B and Si/Al molar ratio on Si Species distribution in PASC(B)

混合前已有相当一部分提前聚合,这一方面导致 Si 嵌段共聚物或均聚物的出现和存在,另一方面使聚合反应的重现性降低,同样的条件下合成的产品性质相差较大.硅酸提前聚合造成的产品中 Si 形态分布不均匀及产品重现性差,直接导致了 B 法产品 Si 形态分布的不规律.

由图 2 和图 3 还可看出, Si 形态分布随 Si/Al 摩尔比的变化程度受 B 值的控制.在 B 值较低时,体系中 Al 水解聚合态较少,此时与硅酸反应的物质浓度由 TEOS 浓度控制,即 Si 形态

的变化受 Si/ Al 摩尔比的影响较大.当 B 值较高(如 B = 2.5)时,体系中的 Al 水解态较多,与硅酸反应的物质浓度由 Al 水解态控制,TEOS 的浓度已不重要,从而表现出 Si 形态分布随 Si/ Al 摩尔比的变化不明显.

表 4 Si 形态曲线的线性回归结果

| Table 4 Results of linear regression for the curves of Si species |                    |          |                    |          |                    |         |
|-------------------------------------------------------------------|--------------------|----------|--------------------|----------|--------------------|---------|
| B                                                                 | Si <sub>a</sub> 斜率 |          | Si <sub>b</sub> 斜率 |          | Si <sub>c</sub> 斜率 |         |
|                                                                   | A 法                | B 法      | A 法                | B 法      | A 法                | B 法     |
| 0.5                                                               | - 196.80           | - 6.01   | 74.63              | 59.14    | 122.24             | - 53.13 |
| 1.0                                                               | - 265.48           | - 155.94 | 189.38             | 51.28    | 76.1               | 104.66  |
| 1.5                                                               | - 174.37           | 52.37    | 171.48             | - 111.65 | 2.87               | 59.28   |
| 2.0                                                               | - 104.23           | - 182.03 | 88.70              | - 1.8    | 15.58              | 183.9   |
| 2.5                                                               | - 19.38            | - 28.78  | 37.28              | 55.3     | - 17.90            | - 26.5  |

3 结论

(1)采用 TEOS 为硅源,可合成出新型的聚硅氯化铝.这种方法具有反应条件容易控制,产品重现性好的优点.(2)新方法产品的铝形态分布规律与传统方法产品的规律相同;Al 形态和硅形态随 Si/ Al 摩尔比变化的程度均受 B 值的控制;与铝形态分布规律不同的是, Si 形态随 Si/ Al 摩尔比变化的程度随 B 值的增大而减小.

参考文献:

[ 1 ] 高宝玉,岳铁艳,张 玲,王 媛.新型复合无机高分子混凝剂——聚硅氯化铝(PASC)的净水效果研究[J].环境科学学报,2002,22(6):706—710

[ 2 ] 栾兆坤,宋永会.聚硅酸金属盐(PSMS)絮凝剂的制备与絮凝性能的研究[J].环境化学,1997,16(6):534—539

[ 3 ] Smith R W, *et al.* Reactions among equilibrium and nonequilibrium aqueous species of aluminum hydroxy complexes[J]. *Adv Chem Ser*, 1971, 106:250—279

[ 4 ] Parker D R. Identification and quantification of the “Al<sub>13</sub>” tridecameric polycation using ferron[J]. *Environmental Science & Technology*, 1992, 26(5):908—914

[ 5 ] 栾兆坤,冯 利,汤鸿霄.水解聚合铝溶液中形态分布的定量模拟研究[J].环境科学学报,1995,15(1):39—47

[ 6 ] Bersillon J L, Hsu P H, Fiessinger F. Characterization of hydroxy-aluminum solutions[J]. *Soi Sci Soc of Am J*, 1980, 44:630—634

[ 7 ] Tsai P P, Hsu P H. Studies of aged OH-Al solutions using kinetics of Al-Ferron reactions and sulfate precipitation[J]. *Sci Soc of Am J*, 1984, 48:59—65

[ 8 ] Iler R K. *The Chemistry of Silica*[M]. New York:John Wiley & Sons, 1979

[ 9 ] 王东升,汤鸿霄.三类氧化硅的形态分布及其转化特性[J].环境化学,1997,16(6):515—521

[ 10 ] Kiyoshi Okada, Takahiro Tomita, Yoshikazu Kameshima, *et al.* Effect of preparation conditions on the porous properties of coprecipitated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> xerogels synthesized from aluminium nitrate nonahydrate and tetraethylorthosilicate[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, 37:355—364

[ 11 ] M ndez-Vivar J, Mendoza-Bandala A. Spectroscopic study on the early stages of the polymerization of hybrid TEOS-RSi(OR')<sub>3</sub> sols[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000, 261:127—136

[ 12 ] 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

[ 13 ] 高宝玉,岳铁艳,王占生,等.聚硅氯化铝(PASC)的形态分布及转化规律——Al-Ferron 逐时络合比色法研究 PASC 溶液中铝的形态分布及转化规律[J].环境化学,2000,19(1):1—7

[ 14 ] Burrows W D. Aquatic aluminum chemistry, toxicology and environmental prevalence[J]. *CRC Critical Reviews in Environmental Controls*, 1977, 7:167—216

[ 15 ] 汤鸿霄.无机高分子絮凝剂的基础研究[J].环境化学,1990,9(3):1—12

[ 16 ] Wada S-I, Wada K. Formation, composition and structure of hydroxy-aluminosilicate ions[J]. *Journal of Soil Science*, 1980, 31:457—467