

# 以 TEOS 为硅源的聚硅氯化铝絮凝剂的制备及其物化特征

赵华章<sup>1</sup>, 王红宇<sup>1,2</sup>, 左华<sup>1</sup>, 栾兆坤<sup>1\*</sup>, 裴元生<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. 浙江大学环境科学研究所, 杭州 310029)

**摘要:**采用 TEOS 为硅源合成制备了新型的聚硅氯化铝 PASC(A), 并与传统方法合成的聚硅氯化铝 PASC(B) 做了比较, 探讨了产品的 pH 值和 Zeta 电位随 B 值和 Si/Al 摩尔比的变化关系, 并利用酸解反应和<sup>27</sup>Al NMR 研究了硅引入对 PASC 分子结构和铝形态的影响. 结果表明, 由于采用了特殊的合成方法, 与 PASC(B) 相比, PASC(A) 具有更高的聚合度, 分子量分布并且分子中铝硅分布均匀, 不易被酸解聚, 而且有利于 Al<sub>13</sub> 形态稳定性.

**关键词:**聚硅氯化铝(PASC); 正硅酸乙酯(TEOS); 形态表征; Al<sub>13</sub> 形态稳定性

中图分类号: X703.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)02-0067-06

## Preparation of Polyaluminum Silicate Chloride (PASC) from Tetraethylorthosilicate (TEOS) and Its Physicochemical Characteristics

ZHAO Huazhang<sup>1</sup>, WANG Hongyu<sup>1,2</sup>, ZUO Hua<sup>1</sup>, LUAN Zhao kun<sup>1</sup>, PEI Yuan sheng<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. Institute of Environmental Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

**Abstract:** A new type of polyaluminum silicate chloride [PASC(A)] was prepared by employing tetraethylorthosilicate (TEOS) as silicon source. By comparing PASC(A) with the conventional product [PASC(B)], the effects of B value and Si/Al molar ratio on the pH value and the Zeta potential of PASC(A) were investigated. The influence of the incorporation of silicon into PASC on the molecular structure and aluminium species was also studied by acidification method and <sup>27</sup>Al NMR spectroscopy. The results show that the PASC(A) has higher polymerization degree, narrow distribution of molecular weight and symmetrical distribution of aluminium and silicon in PASC molecule. It is more difficult to be acidified, and moreover, it can reduce the loss of Al<sub>13</sub> species. All the above advantages of PASC(A) are due to its special synthesis method.

**Key words:** polyaluminum silicate chloride (PASC); tetraethylorthosilicate (TEOS); species characterization; stability of Al<sub>13</sub> species

聚硅氯化铝 (Polyaluminum silicate chloride, PASC) 作为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>. 一般认为 PASC 中硅的引入会使产品中 Al<sub>13</sub> 含量降低<sup>[3]</sup>, 而目前对聚合铝的研究表明, Al<sub>13</sub> 是聚合铝中的最佳凝聚-絮凝成分, 其含量可以反映制品的有效性<sup>[4,5]</sup>. 因此在硅引入的同时尽量减少 Al<sub>13</sub> 的损失应成为 PASC 制备工艺追求的目标.

目前聚硅氯化铝的制备方法主要是在水玻璃中加酸制得活化硅酸, 然后与氯化铝溶液在加碱条件下聚合. 这种方法容易形成铝硅的嵌段共聚物或各自的均聚物, 产品的重现性不好, 从而影响到对该类絮凝剂的结构特征、物化性质及絮凝机理的研究. 正硅酸乙酯 (Tetraethylorthosilicate, 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>[6,7]</sup>,

但以 TEOS 为硅源合成聚硅铝絮凝剂却尚未见报道.

本文以 TEOS 为硅源, 与氯化铝反应合成制备了新型的、铝硅分布均匀和重现性好的 PASC 产品, 检测了产品 pH 值及其荷电特性, 利用酸解反应、<sup>27</sup>Al NMR 研究了 TEOS 对 PASC 的分子结构和铝形态的影响, 并与传统方法合成的 PASC 进行了比较与讨论.

### 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

收稿日期: 2003-04-10; 修订日期: 2003-07-08

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

作者简介: 赵华章 (1974 ~), 男, 博士研究生, 主要从事水处理化学及药剂研究. E-mail: huazhangzhao@hotmail.com

\* 通讯联系人

器, pH 计(ORION 710A), Zeta 电位分析仪(Zetasizer 2000, Malvern Co.), 自动电位滴定仪(716 DMS Titrino, Metrohm Co.), 核磁共振谱仪(VARIAN<sup>UNITY</sup> INOVA, 500 MHz). 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, 以上试剂均为分析纯.

## 1.2 实验方法

(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 mol/L 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 mol/L 的 NaOH 溶液至所需量, 滴完即反应完毕. 所得溶液静置熟化 24h 后测定 pH 值及 Zeta 电位. 产品以 PASC(A) 表示.

B 法: 即传统的聚硅氯化铝合成方法. 首先制得活化硅酸<sup>[8]</sup>, 然后将活化硅酸代替 TEOS 按 A 法进行. 产品以 PASC(B) 表示.

(2) Zeta 电位测定方法 将 Zeta 电位分析仪样品池用超纯水洗涤 3 次, 然后用待测样品溶液润洗 2 次, 最后注入 10 mL 待测样品连续测定 Zeta 电位 3 次, 取其平均值.

(3) 酸解实验方法 取 20 mL PASC 溶液置于自动电位滴定仪的烧杯中, 启动搅拌后迅速加入与 PASC 溶液中  $\text{OH}^-$  等摩尔数的浓度为 0.05 mol/L 的盐酸, 然后启动程序自动逐时记录体系 pH 值, 2h 后停止记录.

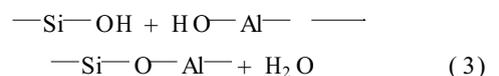
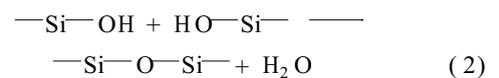
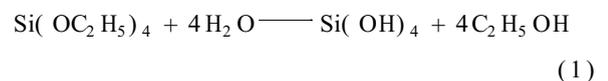
(4) <sup>27</sup>Al NMR 测定方法 测试在 VARIAN<sup>UNITY</sup> INOVA 型核磁共振谱仪上进行. 采用直径为 5 mm 的样品管, 样品管中心插一毛细管, 毛细管中注入一定浓度的  $\text{NaAl}(\text{OH})_4$  溶液及相同体积的  $\text{D}_2\text{O}$ , 以作为铝含量的内标及锁场试剂. 采样累计次数依样品中铝含量而定. 铝形态的定量分析采用标准曲线法<sup>[9]</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 PASC 的 pH 值及荷电特性

无论是 PAC 还是 PASC 的聚合度、碱化度与 pH 值之间都存在相关关系, 高 B 值意味聚合过程中加入更多的碱促进  $\text{Al}^{3+}$  水解聚合并达到高聚合度, 同时体系中  $\text{H}^+$  的减少直接导致了产品 pH 值升高. 图 1 是 PASC(A) 和 PASC(B) 的 pH 值随 B 值和 Si/Al 摩尔比的变化结果. 由图 1 可见, PASC(A) 和 PASC(B) 的 pH 值均随 B 值的增大而升高, 表现出与 PAC(Si/Al 摩尔比为 0) 相同的规律, 但 PASC

(A) 的 pH 值明显高于 PASC(B) 的 pH 值, 表明 PASC(A) 的聚合度高于 PASC(B) 的聚合度. 由 2 种合成方法可知, B 法中铝硅复合前需首先进行硅酸钠活化形成相当数量的聚硅酸, 硅酸活化实际上是一个加酸聚合的过程, 并直接导致 PASC(B) pH 值的降低, 然后与铝混合并在加碱条件下继续水解聚合, 此时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. 因此, 得到的聚合物中铝硅分布不均匀, 类似有机高分子中的嵌段共聚; 而且易于存在聚合铝和聚硅酸各自的均聚物形态. 而 A 法中 TEOS 在水中存在着如下水解聚合反应<sup>[10,11]</sup>:



在水解前, TEOS 分子与  $\text{Al}^{3+}$  混合非常均匀, 硅与铝的接触机会较 B 法明显增多. TEOS 水解后由于存在着新鲜活泼的羟基, 少许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, 此时聚硅酸生成几率明显降低. 同时, TEOS 水解是一个相对缓慢的过程, 这种缓慢的水解聚合反应使链转移和链终止的几率降低, 从而产生更大分子量的聚合物.

由图 1 还可看出, PASC(A) 和 PASC(B) 的 pH 值均随 Si/Al 摩尔比的增大而下降. 对于 PASC(B) 来讲, 由于聚硅酸是弱酸<sup>[12]</sup>, 在加碱聚合过程中, 它本身要消耗一部分  $\text{OH}^-$ . 这一方面减少了与铝离子及铝羟基络离子作用的  $\text{OH}^-$ , 影响铝水解聚合产物的形态分布; 另一方面则是降低了溶液的 pH 值, Si/Al 摩尔比越大, PASC(B) 的 pH 值越低. 对于 PASC(A), TEOS 水解产生的  $\text{Si—OH}$  也能消耗  $\text{OH}^-$ , 且 Si/Al 摩尔比越大, 消耗的  $\text{OH}^-$  越多, 导致 PASC(A) 的 pH 值越低.

絮凝剂的荷电特性, 将直接影响到絮凝剂的电中和性能. 为了了解产品的荷电特性区别, 分别测定了具有不同 B 值和 Si/Al 摩尔比的 PASC(A) 和 PASC(B) 的 Zeta 电位并对图中各条曲线进行线性回归计算, 结果如图 2 和表 1 所示. 其中截距代表了具有不同 B 值的 Si/Al 摩尔比为 0(即 PAC) 的 Zeta 电位, 其变化在一定程度上反映了 PASC 的 Zeta 电位随 B 值的变化. 斜率则反映了 Zeta 电位随 Si/Al

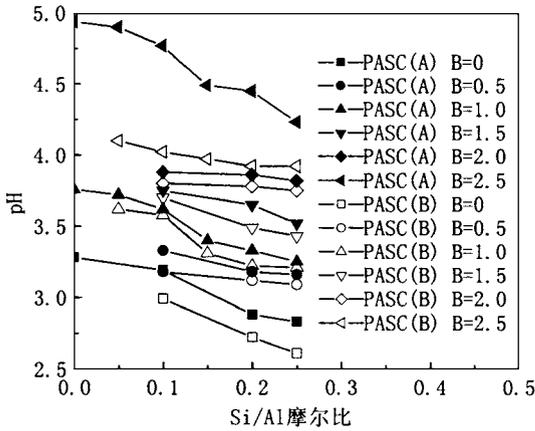
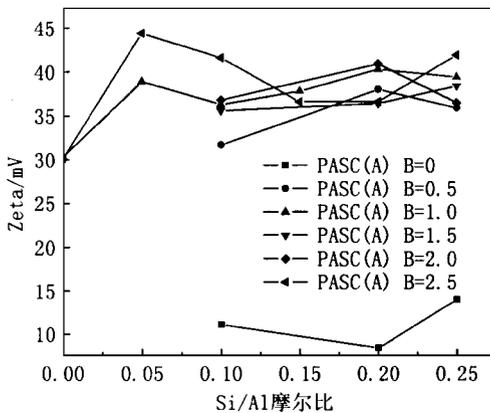


图 1 B 值和 Si/ Al 摩尔比对 PASC pH 值的影响

Fig.1 Effects of B value and Si/ Al molar ratio on the pH values of PASC

摩尔比的变化.由图 2 和表 1 可见,B 值对 PASC (A) 的 Zeta 电位有着显著的影响.随着 B 值的增大,产品的 Zeta 电位逐步升高.B 值由 0 增大到 0.5 时,Zeta 电位升高尤为明显,这主要由于 PASC(A) 产品仍是以羟基铝络合物为主要形态分布,因而它与 PAC 在 Zeta 电位变化规律方面具有相似性.一般情况下,PAC 各反应阶段所生成的形态主要取决于 B 值.随着 B 值的升高,主要生成产物从单核羟基铝离子,如  $Al^{3+}$ 、 $Al(OH)^{2+}$ 、 $Al(OH)_2^+$  等,向线型低聚形态如  $Al_2(OH)_2^{4+}$ 、 $Al_7(OH)_{17}^{4+}$  等转化,然后由低聚物向中、高聚形态转化,即形成以核环为主的  $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$  或  $Al_{13}O_4(OH)_{26}^{5+}$  形态<sup>[13,14]</sup>.同样,B 值的升高使 PASC 主要形态的粒径增大,同时荷电增多,从而使其 Zeta 电位升高.从斜率的变化来看,Si/ Al 摩尔比对 PASC(A) 的 Zeta 电位几乎无影响.这说明在 PASC(A) 各形态中,与 Si 连接的 4 个氧



几乎全部与 Al 或 Si 复合,裸露的硅羟基很少,否则硅羟基的大量存在会产生负电荷,使上述各形态的正电性下降.这也进一步说明 PASC(A) 具有铝硅分布均匀,游离单硅酸或聚硅酸含量低的优点.

表 1 不同 B 值下 PASC 的 Zeta 电位-Si/ Al 摩尔比变化曲线的线性回归结果

Table 1 Results of linear regression for Zeta potential-Si/ Al molar ratio curves of PASC with different B value

B	PASC(A)		PASC(B)	
	截距	斜率	截距	斜率
0	8.84	12.71	14.21	- 29.91
0.5	29.15	33.00	47.97	- 94.57
1.0	33.51	29.26	4.11	95.22
1.5	33.66	17.14	19.58	57.57
2.0	37.31	4.14	- 6.16	150.71
2.5	36.35	17.49	34.64	1.60

PASC(B) 的 Zeta 电位随 B 值和 Si/ Al 摩尔比的变化没有规律性,这是 B 法合成工艺使 PASC(B) 产品重现性较差的缘故.

### 2.2 PASC 的酸解结果与讨论

选取 Si/ Al 摩尔比为 0.2, B 值不同的几个 PASC 样品进行酸解试验,结果如图 3 所示.结果表明,加酸后所有样品溶液的 pH 值立刻降低,然后回升.B 为 0.5 的 PASC 溶液与酸反应非常迅速,加酸后很快达到反应平衡.而 B 为 1.0 和 2.0 的样品溶液则从较低的 pH 值缓慢回升.由此可见,PASC 在加酸后的 pH 值回升趋势取决于 B 值,这与 PAC 的酸解结果相似<sup>[13]</sup>.其主要原因是由铝水解聚合产物的结构形态所决定的.质子与不同结构形态的铝水解聚合产物反应的动力学研究结果表明<sup>[15]</sup>, $H^+$  与

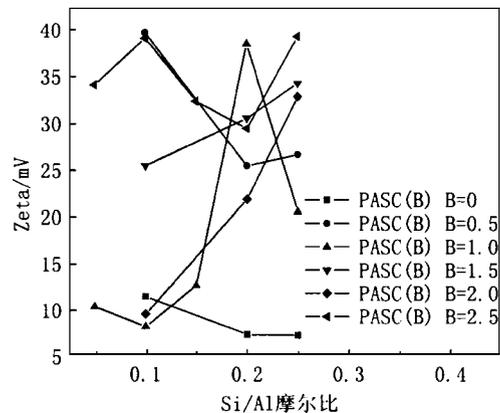


图 2 B 值和 Si/ Al 摩尔比对 PASC Zeta 电位的影响

Fig.2 Effects of B value and Si/ Al molar ratio on the Zeta potentials of PASC

$\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$  的反应只受扩散作用的控制,因而反应十分迅速.但对聚合形态,  $\text{H}^+$  必须冲击羟桥( $\text{Al}-\text{OH}-\text{Al}$ )或氧桥( $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ )才能导致聚合铝分子解聚,所以反应相对缓慢.在低 B 值下,铝水解产物主要是以单核铝离子和低聚合度的铝羟基聚合物,在酸的作用下易解聚,解聚出的  $\text{OH}^-$  可与加入的  $\text{H}^+$  迅速反应,结果使溶液的 pH 值大幅度回升.在高 B 值下,由于铝水解产物主要是以高聚合度结构形态存在,抗酸性强,酸解效果变得不明显, pH 值的回升缓慢.还可发现, PASC(A) 加酸后的初始 pH 值较 PASC(B) 的高,其结果与原因与图 1 是相同的.而随后 PASC(A) 反应速率较 PASC(B) 低,曲线表现为斜率较小,位于 PASC(B) 曲线下方.这是因为在 PASC 样品的酸解过程中,  $\text{H}^+$  不但需要冲击铝的羟桥键,而且还需要冲击硅氧铝键( $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ ),这样才能使 PASC 中的聚合物和络合物解聚.由于 A 法采用 TEOS 为硅源, TEOS 可缓慢水解与铝聚合形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,其结果表现为酸解更加缓慢.

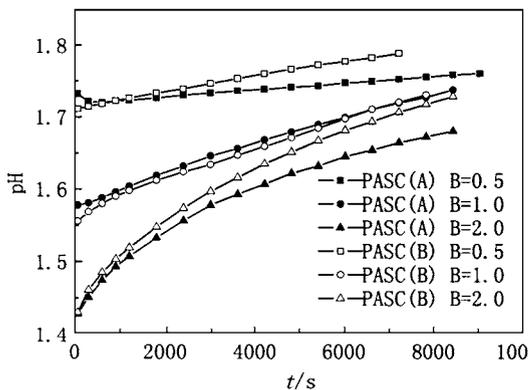


图 3 不同 B 值的 PASC(A) 和 PASC(B) 酸解过程中 pH 变化

Fig. 3 pH change of PASC(A) and PASC(B) with different B value during acidification

图 4 是 B 为 1.0 的 PAC 和不同 Si/Al 摩尔比的 PASC 的酸解结果.由图 4 可见,随 Si/Al 摩尔比的增大,样品的酸解反应减缓,达到平衡时间延长.这是由于硅引入量增大,硅氧铝键增多的结果.而 PASC(B) 的酸解曲线仍然位于 PASC(A) 的上方,说明 PASC(B) 更易被酸解.

### 2.3 PASC 的 $^{27}\text{Al}$ NMR 研究结果与讨论

$^{27}\text{Al}$  NMR 法是近年来广泛用于直接测定铝水解溶液中形态分布特征的重要手段,它可定量地检测水解铝溶液中共存的铝化学形态信息.在典型的

$^{27}\text{Al}$  NMR 谱图中,  $\text{Al}_m$  共振峰位于 0 处,代表  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  等组分;  $\text{Al}_2$  共振峰位于 4.5 左右,主要代表  $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$  等组分<sup>[16]</sup>;  $\text{Al}_3$  共振峰出现在 62.5 处,该原子结构上由 12 个六配位铝原子围绕 1 个四配位铝原子通过羟桥连接而成<sup>[17]</sup>,其中只有处于对称环境中的四配位铝离子能产生可见

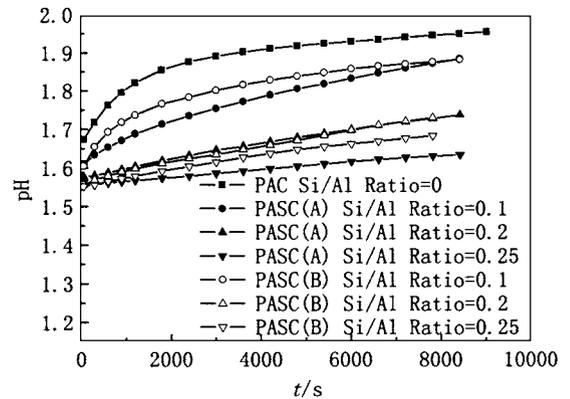


图 4 不同 Si/Al 摩尔比的 PASC(A) 和 PASC(B) 酸解过程中 pH 变化

Fig. 4 pH change of PASC(A) and PASC(B) with different Si/Al molar ratio during acidification process

共振峰,处于非对称环境中的六配位铝离子不能产生可见共振峰<sup>[18]</sup>,所以 62.5 处的共振峰代表所有  $\text{Al}_3\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$  原子团组分的 1/13; 80.0 处的共振峰代表四配位  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  组分<sup>[18]</sup>,在研究聚铝的  $^{27}\text{Al}$  NMR 谱图中此峰是由内标物产生的.其它低聚物和聚合度较高的羟铝络合大分子不能产生可见的 NMR 共振峰,这些未出峰部分以  $\text{Al}_n$  表示.

分别选取 B=2.0, Si/Al 摩尔比不同,以及 Si/Al 摩尔比为 0.2, B 值不同的 PASC(A) 和 PASC(B) 样品进行了  $^{27}\text{Al}$  NMR 谱图鉴定,结果如图 5 和 6 所示.根据各峰峰面积积分结果定量计算得到的各种铝形态含量列于表 2.结果表明, PASC(A) 和 PASC(B) 的  $^{27}\text{Al}$  NMR 谱图随 B 值的变化规律与 PAC 随 B 值的变化规律是一致的<sup>[19]</sup>,都是随 B 值的增加,  $\text{Al}_m$  峰逐渐减弱,  $\text{Al}_3$  峰逐渐出现并增强,  $\text{Al}_n$  的含量逐渐增大.在一般情况下, PAC 在较低 B 值下就会含有一定量的  $\text{Al}_3$ ,但图 5 中无论是 PASC(A) 还是 PASC(B) 在低 B 值下均未出现  $\text{Al}_3$  峰.只有 PASC(A) 在 B=2.5 时出现了  $\text{Al}_3$  峰,含量为 33.87%;  $\text{Al}_m$  含量迅速降低到 2.31%,  $\text{Al}_n$  含量增加到 63.82%.表明在硅的存在下, B 值仍然对  $\text{Al}_3$  等铝形态的含量具有重要的影响, B 值的增大有利于提高铝的水解聚合度,但硅的加入则使  $\text{Al}_3$  含量

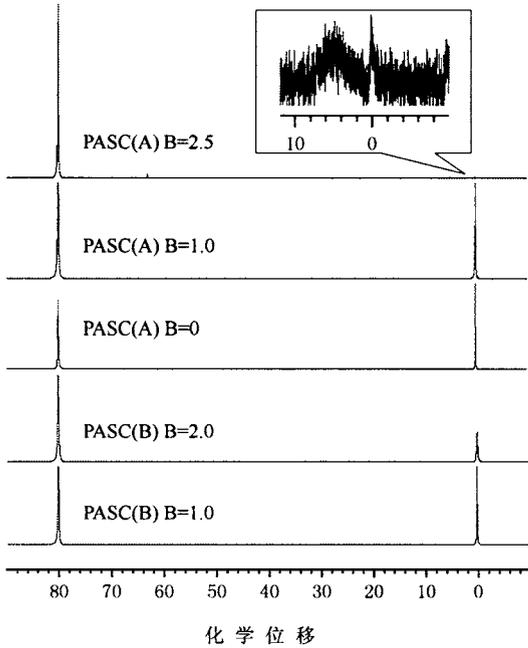


图5 B值对 PASC(A)和 PASC(B)<sup>27</sup>Al NMR 谱图的影响

Fig.5 Effects of B value on the <sup>27</sup>Al NMR spectra of PASC(A) and PASC(B)

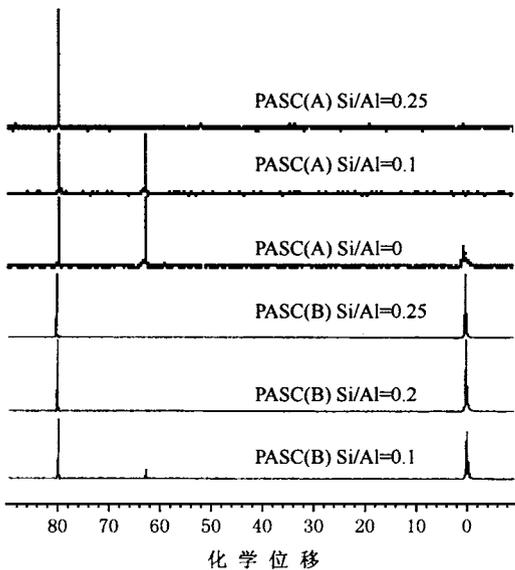


图6 Si/Al 摩尔比对 PASC(A)和 PASC(B)<sup>27</sup>Al NMR 谱图的影响

Fig.6 Effects of Si/Al molar ratio on the <sup>27</sup>Al NMR spectra of PASC(A) and PASC(B)

降低,  $Al_u$  含量升高. 一方面是因为硅的加入使铝的聚合度进一步增大, 故  $Al_u$  含量升高; 另一方面是因为硅在铝的水解聚合过程中进入了铝的水解聚合产物, 铝硅共聚生成了新产物, 改变了  $Al_{13}$  等铝形态的结构组成, 使其 NMR 信号强度减弱或消失, 从而表

现为  $Al_u$  含量升高.  $B=0$  时, 尽管 Si/Al 摩尔比为 0.2, 但 PASC(A) 中  $Al_m$  仍占 99.08%, 说明硅酸只与铝的羟基络合物反应, 而与铝单体几乎不反应, 这与前人的研究结果是一致的<sup>[20]</sup>. 在 Si/Al 摩尔比为 0.2,  $B=2.5$  时, PASC(A) 含有很低的  $Al_m$  和相当数量的  $Al_{13}$ , 同时谱图中还出现了  $Al_2$  共振峰, 含量约 14% (表中未列出, 暂且包含在  $Al_u$  中). 而在相同合成条件下 PASC(B) 已出现沉淀, 得不到稳定的产品. 这说明 PASC(A) 可达到更高的碱化度, 因而聚合度更高, 整体分子量更大, 且产品稳定, 并有利于保持  $Al_{13}$  的存在.

表2 <sup>27</sup>Al NMR测得的 PASC(A)和 PASC(B)中铝形态含量

Table 2 The aluminum species content in PASC(A) and PASC(B) measured by <sup>27</sup>Al NMR method

样品	峰面积		铝形态分布/ %			
	$Al_m$	$Al_{13}$	$Al_m$	$Al_{13}$	$Al_u$	
PASC(A) B=0	0.661	0	99.08	0	0.92	
Si/Al=0.2	B=1.0	0.431	0	64.63	35.37	
	B=2.5	0.0154	0.0174	2.31	33.87	63.82
PASC(B) B=1.0	0.42	0	62.92	0	37.08	
Si/Al=0.2	B=2.0	0.23	0	34.45	65.54	
PASC(A) Si/Al=0	1.366	1.693	3.55	57.27	39.18	
B=2.0	Si/Al=0.1	0	1.162	0	39.31	60.69
	Si/Al=0.25	0	0	0	0	100
PASC(B) Si/Al=0.1	1.4	0.085	23.97	18.92	57.11	
B=2.0	Si/Al=0.2	1.9	0	32.53	67.47	
	Si/Al=0.25	1.72	0	29.45	0	70.55

由图 6 和表 2 可看出, 在  $B=2.0$  时随着 Si/Al 摩尔比的增大, PASC(A) 和 PASC(B) 的  $Al_{13}$  含量均逐渐下降, 而 PASC(B) 下降更为迅速; 二者的  $Al_m$  含量表现却大不相同, PASC(A) 的  $Al_m$  含量逐渐下降, 在  $B=0.1$  时已降为 0, 而 PASC(B) 的  $Al_m$  含量却始终维持在 20%~30% 的水平. 这说明 A 法合成工艺由于 TEOS 分子边水解边与铝聚合, 使小分子铝形态参与聚合的机会增多, 从而有利于产品整体分子量的增大. 这也在一定程度上证明了 PASC(A) 的分子量和铝硅分布比较均匀. 而 B 法中活化硅酸更易与较大的铝聚合态 (如  $Al_{13}$ ) 反应, 从而使 PASC(B) 的分子量分布呈现出两极分化. PASC(A) 的  $Al_u$  含量在较高的 Si/Al 摩尔比下可达很高 (100%), 而 PASC(B) 的  $Al_u$  含量维持在 70% 左右, 其余为分子量较小的  $Al_m$  形态.

### 3 结论

(1) 采用 TEOS 为硅源, 可合成出新型的聚硅

氯化铝 PASC(A) 与传统方法合成的产品 PASC(B) 相比较, PASC(A) 的 pH 值较高, 随 B 值的增大而升高, 随 Si/Al 摩尔比的增大而下降. 其 Zeta 电位随 B 值的增大而升高, 但不随 Si/Al 摩尔比的变化而变化.

(2) 硅的引入使 PASC 的聚合度较 PAC 增大, 且铝硅共聚生成了新产物, 在  $^{27}\text{Al}$  NMR 谱图中表现为  $\text{Al}_m$  和  $\text{Al}_{13}$  形态含量降低, 测不出的铝形态含量升高. 与 PASC(B) 相比, PASC(A) 可达到更高的聚合度, 分子量分布和分子中铝硅分布均匀, 产品稳定更不易被酸解聚, 且有利于保持  $\text{Al}_{13}$  形态的存在. PASC(A) 的上述优点是由以 TEOS 为硅源的特定合成方法决定的.

#### 参考文献:

- [ 1 ] 高宝玉, 岳钦艳, 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 ] 高宝玉, 岳钦艳, 王占生, 汤鸿霄. 聚硅氯化铝(PASC)的形态分布及转化规律 II.  $^{27}\text{Al}$  NMR 法研究 PASC 溶液中铝的形态分布[J]. 环境化学, 2000, 19(1): 8 ~ 12.
- [ 4 ] 汤鸿霄. 羟基聚合氯化铝的絮凝形态学[J]. 环境科学学报, 1998, 18(1): 1 ~ 10.
- [ 5 ] Parthasarathy N, Buffle J. Study of Polymeric Aluminum (III) Hydroxide solutions for application in waste water treatment. properties of the polymer and optimal conditions for preparation [J]. Wat. Res., 1985, 19: 25.
- [ 6 ] Kiyoshi Okada, Takahiro Tomita, Yoshikazu Kameshima, *et al.* Effect of preparation conditions on the porous properties of coprecipitated  $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim \text{SiO}_2$  xerogels synthesized from aluminium nitrate nonahydrate and tetraethylorthosilicate [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2000, 37: 355 ~ 364.
- [ 7 ] Méndez-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.
- [ 8 ] 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.
- [ 9 ] 刘会娟. 高  $\text{Al}_{13}$  含量聚合氯化铝的电化学制备及其絮凝特性研究[D]. 北京: 中科院生态环境研究中心, 2003.
- [ 10 ] Akihiko Matsumoto, Hui Chen, Kazuo Tsutsumi, *et al.* Novel route in the synthesis of MCM-41 containing framework aluminum and its characterization [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 1999, 32: 55 ~ 62.
- [ 11 ] J. Theo Klopogge, Huada Ruan, Ray L Frost. Near-infrared spectroscopic study of  $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{23}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^7+$  -  $\text{O-Si}(\text{OH})_3$  nitrate crystals formed by forced hydrolysis of  $\text{Al}^{3+}$  in the presence of TEOS [J]. Spectrochimica Acta Part A, 2000, 56: 2405 ~ 2411.
- [ 12 ] Iler R K. The Chemistry of Silica [M]. New York: John Wiley & Sons, 1979: 185 ~ 189.
- [ 13 ] 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.
- [ 14 ] 栾兆坤, 汤鸿霄. 聚合铝形态分布特征及转化规律[J]. 环境科学学报, 1988, 8(2): 146 ~ 155.
- [ 15 ] Holmes L R, Cole D L, Eynning E M. Kinetics of aluminum ion hydrolysis in dilute solution [J]. J. Phys. Chem., 1968, 72: 301 ~ 304.
- [ 16 ] Akitt J W, Farthing A. Aluminum-27 NMR Studies of the hydrolysis aluminum (III), Part 2-5 [J]. J. C. S. Dalton Trans., 1981, 1606 ~ 1626.
- [ 17 ] Johansson G. On the crystal structure of a basic aluminum sulfate and the corresponding selenate [J]. Acta Chem. Scand., 1960, 14(3): 769 ~ 771.
- [ 18 ] Bottero J Y, Cases J M, Flessinger F, *et al.* Studies of hydrolyzed aluminum chloride solutions. 1. Nature of aluminum species and composition of aqueous solutions [J]. J. Phys. Chem., 1980, 84: 2933 ~ 2939.
- [ 19 ] Feng Li, Luan Zhao-Kun, Tang Hong-Xiao. Species analysis methods for hydrolysis polymerization of aluminum [J]. Journal of Environmental Sciences, 1998, 10(1): 31 ~ 36.
- [ 20 ] Wada S-I, Wada K. Formation, composition and structure of hydroxy-aluminosilicate ions [J]. Journal of Soil Science, 1980, 31: 457 ~ 467.