

聚硅酸铁(PSF)混凝剂硅铁反应过程研究

付英^{1,2}, 于水利^{1*}, 杨园晶¹, 芦艳¹

(1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090; 2. 济南大学土木建筑学院, 济南 250022)

摘要:以水玻璃、硫酸亚铁及氯酸钠为原料,用共聚法制备不同 Si/Fe 比的聚硅酸铁(PSF)混凝剂(PSF0.5、PSF1、PSF3 分别指 Si/Fe 摩尔比为 0.5、1、3),同时监测制备过程中 pH 的变化,并就不同共聚反应时间的样品,分别采用 X-射线衍射法(XRD)、紫外吸收(UVA)扫描法、透射电镜法(TEM)、光子相关光谱法(PCS)及红外光谱法(IR)对其反应过程的微观品质进行多方面表征。结果表明,PSF 是硅铁反应的共聚物,而不是简单的原料复配。不同 Si/Fe 比的 PSF 具有不同的硅铁成键速度、成键方式及成键稳定性,低 Si/Fe 比主要生成以 Si—O—Fe—O—Fe—O—Si 键络合的物种,而高 Si/Fe 比主要生成以 Si—O—Fe—O—Si—O—Si 键络合的物种,Fe—O—Fe 键的形成速度快并且与 Si—O—Fe 键的形成可能有相互促进作用,而 Si—O—Si 键(硅酸聚合)形成速度慢并且与 Si—O—Fe 键的形成可能有相互阻碍作用,Fe—O—Fe 键的稳定性比 Si—O—Fe 或 Si—O—Si 键差。对于 PSF 中硅铁不同成键模式的分析为合成高性能、高稳定性的硅酸铁类混凝剂以及为优势形态控制提供了一定的理论基础。

关键词:键合模式;混凝剂;Si;Fe;络合过程;表征;反应时间;Si/Fe 比

中图分类号:X703.5 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2007)03-0569-09

Analysis of Reaction Process Between Si and Fe in Poly-Silicic-Ferric Sulfate (PSF) coagulant

FU Ying^{1,2}, YU Shui-li¹, YANG Yuan-jing¹, LU Yan¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Civil Engineering Institute, Ji'nan University, Ji'nan 250022, China)

Abstract: A new inorganic polymer coagulant, poly-silicic-ferric sulfate(PSF) with various Si/Fe ratios(PSF0.5, PSF1 and PSF3 denote Si/Fe molar ratios of 0.5, 1 and 3, respectively), was prepared using water glass, ferrous sulfate and sodium chlorate by co-polymerization, and pH value was measured during the preparation process. The influence of both Si/Fe ratio and reaction time (polymerization time) on the complexation process (bonding mode) between Si and Fe was explored with many analytical methods (such as X-ray diffraction (XRD), ultraviolet/visible absorption (UVA) scanning, transmission electron microscope (TEM), photon correlation spectra (PCS) and infrared spectrum (IR) using PSF samples taken from different reaction time at different Si/Fe ratios. The results show that the characteristics of PSF are largely influenced by both reaction time and Si/Fe ratios. PSF is found to be a complexation compound of Si, Fe and many other ions, instead of a simple mixture of raw materials. The complexation process between Si and Fe may be different from various Si/Fe ratios, namely, the bonding rate, bonding mode and the stability of the bond between Si and Fe are different from various Si/Fe ratios: the polymer based on Si—O—Fe—O—Fe—O—Si bond may be formed at low Si/Fe ratio, in comparison with that based on Si—O—Fe—O—Si—O—Si bond at high Si/Fe ratio; the formation rate of Fe—O—Fe bond is rapid and there may be a mutual acceleration between Fe—O—Fe bond and Si—O—Fe bond, while the formation rate of Si—O—Si is slow and maybe there is a mutual retardation between Si—O—Fe bond and Si—O—Si bond; the stability of Fe—O—Fe bond is weaker than that of Si—O—Fe or Si—O—Si bond.

Key words: bonding mode; coagulant; Si; Fe; complexation process; characterization; reaction time; Si/Fe ratios

复合高分子硅-金属盐类混凝剂主要指硅铝类、硅铁类^[1,2]。由于残余铝具有直接的生物毒性^[3],所以硅铁类成为研究热点^[4,5]。聚硅酸铁(PSF)是上世纪 90 年代初开发^[6]的硅铁类混凝剂,制备原理是将阳离子 Fe³⁺ 盐混凝剂与阴离子高分子活化硅酸(PS)助凝剂结合起来,综合了二者的各种水处理优势,比如同时具备了铁盐的电中和及 PS 的架桥网捕功能,具有高效除浊、除有机物、无毒、低成本等特性。具有一定聚合度的活化硅酸与 Fe³⁺ 均是反应活性很强的物种,PSF 是二者的共同体,相互间势必会产生复杂的反应。到目前为止,对 Al³⁺ 溶液水解聚

合过程及聚硅铝中 Al³⁺ 水解聚合及铝硅间的相互作用,以及对硅-金属类的形态分布都有很多研究^[7~9],对于硅与金属的具体络合历程(成键模式)略有涉及^[10],但是研究很少,这样对其形态分布及转化规律的原理就不甚了解,某种程度上限制了混凝机理的深入研究及 PSF 的开发和推广,因此对 PSF 中硅铁成键模式的探讨对于该类混凝剂向更高

收稿日期:2006-03-21;修订日期:2006-05-10

基金项目:国家重点基础研究发展规划(973)项目(2004CB418500)

作者简介:付英(1970~),女,博士研究生,讲师,主要研究方向为混凝剂的制备及应用,E-mail: fuying8899@163.com

* 通讯联系人,E-mail: ysl@hit.edu.cn

阶段的发展起着决定性的作用. 本文采用独特的共聚工艺制备不同 Si/Fe 比的 PSF 混凝剂, 应用 X-射线衍射、紫外扫描、PCS 粒度分析、透射电镜及红外光谱对 PSF 中硅铁络合历程随 Si/Fe 比的变化情况进行定性研究和分析, 以期对 PSF 的分子设计、优势形态控制、混凝机理探讨以及进一步合理开发提供有用的理论依据.

1 材料与方法

1.1 主要仪器及试剂

UV-2552 紫外/可见分光光度计(日本), D/max-rB 旋转阳极 X 射线衍射仪(日本), 3000HS 电位粒度分析仪(英国), JEM-1200EX 型透射电子显微镜(日本), SPECTRU 1 红外光谱仪(美国), DHSJ-3F 型 pH 计(上海). 水玻璃 [$\omega(\text{SiO}_2) = 26\%$, 模数 = 3.16, $\rho = 1.36 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$] 为工业级, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 NaClO_3 、 H_2SO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 FeCl_3 均为分析纯, 实验用水为重蒸水.

1.2 聚硅酸铁(PSF)混凝剂的制备

采用酸性条件制备活化硅酸(PS). 将水玻璃稀释为 7%, 在高速搅拌条件下缓慢加入到 20% 的 H_2SO_4 溶液中, 控制 pH 值为 3, 室温下聚合 2 h, 制得半成品 PS. 根据不同的 Si/Fe 比, 将 10.52 ~ 35.21 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶解到稀 H_2SO_4 溶液中, 然后在 40 ~ 60℃ 下与 PS 快速混合, 同时加入 0.32 ~ 0.9 g NaClO_3 , 分别在聚合反应不同时间取出一定体积的液体, 加入稳定剂, 稀释, 这样就制得了不同反应时间的透明的黄绿色 PSF 样品, Si/Fe 摩尔比分别为 0.5、1 及 3, 以 PSF0.5、PSF1 及 PSF3 表示, 总 $\text{Fe} = 10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 为 1.05 ~ 1.65. 大量实验发现, 采用 pH = 3 的 PS 合成的 PSF 对于多种水质均具有良好的混凝效果. 因此, 本文控制 PS 的 pH 为 3, 并且仅对该特定 pH 下合成的 PSF 进行研究.

1.3 PSF 混凝剂中硅铁反应历程的表征方法

下面表征方法中 PSF 均取 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 以 Fe 计.

(1) X 射线衍射仪(XRD)法 将反应后期(定义见实验结果)的液体 PSF 置于 50℃(精确)的烘箱中干燥数 h 后, 研磨成粉末状固体 PSF, 用 X 射线衍射仪对其进行分析, 工作条件: 同阳极, 石墨单色器, 电压 45 kV, 电流 40 mA, 狭缝: $\text{DS}1^\circ$ 、 $\text{SS}1^\circ$ 、 RS 、0.15 mm, 取数间隔: 0.02° , 扫描速度: $2\theta = 5(^\circ)/\text{min}$.

(2) 紫外吸收(UVA)扫描法 将反应不同时间的液体 PSF 稀释 400 倍后用紫外分光光度计在 190 ~ 700 nm 内对其进行全波长扫描.

(3) 透射电子显微镜(TEM)法 吸取少量反应不同时间的液体 PSF, 滴到带有支持膜的铜网上, 自然干燥数 min 后, 置于透射电镜下观察拍照(放大 10 000 倍).

(4) PCS 粒度分析法 将反应不同时间的液体 PSF 置于粒度分析仪的样品池中进行 8 ~ 10 次测定. 仪器测定范围为 2 ~ 3 000 nm, He-Ne 激光器.

(5) 红外光谱(IR)法 将(1)中的粉末状 PSF 采用 KBr 压片法进行 IR 分析.

(6) PSF 制备过程的 pH 值变化 本制备方法中 PSF 的合成是先把 PS 加入到 FeSO_4 的酸性溶液中, 然后在 5 s 内迅速加入 NaClO_3 . 从 FeSO_4 的酸性溶液开始就连续测定 PSF 聚合反应过程中 pH 值的变化情况. 为验证重复性, 分别测定 3 次.

2 结果与分析

本制备方法中 NaClO_3 的氧化速度非常快, 基本在 5 min 内就结束氧化过程(通过测定 Fe^{3+} 的转化率得出). PSF0.5 凝胶速度很快, 因此选择 5、10 及 20 min 作为 3 个反应时间, 反应初、后期只反应 5、20 min. PSF1、PSF3 选择 5、35 及 65 min 作为 3 个反应时间, 反应初、后期只反应 5、65 min.

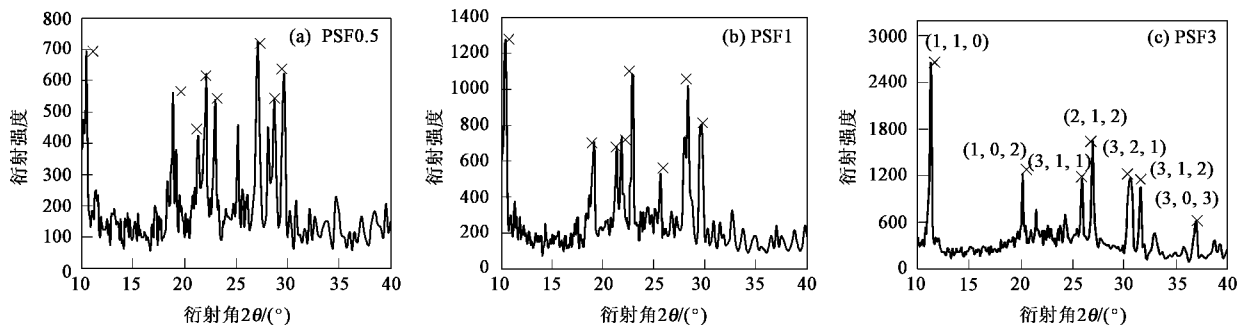


图 1 X 射线衍射分析

Fig.1 Analytical chart of X-ray diffraction for PSF with various Si/Fe ratios

2.1 X-射线衍射分析(XRD)

通常, 结晶类物质一般在衍射图谱上确定的 2θ 角处会产生系列已知物质的特征衍射峰, 无定形物质作为近程有序、远程无序的结构则不能检出. 由图 1 看出, 3 个样品中均不存在 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 Fe_2O_3 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 Fe_3O_4 及 SiO_2 等物质的衍射峰, 说明 Fe^{3+} 、 PS 、 SO_4^{2-} 等均已参加了聚合反应, 形成了共聚物, 而不是单独聚合的产物. PSF0.5 、 PSF1 虽然呈现晶形特征却未被检出任何物质, 说明可能生成 XRD 卡片中不存在物质或没有标准分子式的物质. PSF3 检测出的晶状物质为 $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 是 1 种六面体结构, 另外还有一些无定型物质, 说明 Si/Fe 比越大, 硅铁间的共聚反应可能越弱, 可能越倾向于复合工艺, 这与文献[10]的结果一致. 不同 Si/Fe 比具有不同的衍射图也说明 PSF 不是原料的简单复配, 而是以共聚形态络合而成. 因此可以推断, 不同 Si/Fe 比导致硅铁间的络合过程、络合程度、络合形态可能有很大差异, 这可以通过以下分析手段进一步验证.

2.2 PSF 的紫外吸收(UVA)扫描曲线

2.2.1 反应时间对 UVA 曲线的影响

由文献[11]可知, 单 Fe^{3+} 或 Fe^{3+} 的低聚合物水解速度快, 而中聚物或高聚物中的 Fe^{3+} 水解慢, 这会造成特征吸收峰强度的不同变化, 因此从 UVA 特征峰的强度变化可以定性看出 Fe^{3+} 与 PS 的络合情况, 进而可以分析硅铁的成键模式或络合历程. 采用 UVA 实验来分析硅铁成键模式的前提是假设与硅络合的铁对其吸光值不产生影响.

由图 2 看出, 随反应时间的增加, PSF0.5 与 PSF1 、 PSF3 的 Fe^{3+} 特征峰强度变化趋势完全不同, PSF0.5 的吸收峰强度变小, 而 PSF1 、 PSF3 的吸收峰强度变大. 一般来讲, 延长反应时间, 形态尺寸会增大, Fe^{3+} 水解速度变慢, 导致吸收峰强度增大, 这与 PSF1 、 PSF3 的情况相符, 却与 PSF0.5 的情况相反. 可以做如下解释, PS 是硅酸凝胶的动力学中间产物, 由于本实验中与 Fe^{3+} 反应的是低聚合度(聚合度为 10% 左右)的 PS , 有许多活性很强的端基 OH , 而 Fe^{3+} 是半充满结构的 $3d^5$ 构型, 进行 sp^3d^2 杂化^[12], 所以 PS 对 Fe^{3+} 有很强的吸附络合作用, 同时 Fe^{3+} 是硬酸, OH 、 O 是硬碱, 二者反应能生成稳定性比较强的络合物. 对于 PSF0.5 , 数目较多的 Fe^{3+} 能最大程度地与端基 OH 反应, 硅铁成键的方式可以表示为: $\text{Si}-\text{OH}-\text{Fe}-\text{OH}-\text{Fe}-\text{OH}-\text{Si}$, 继而转化为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}-\text{O}-\text{Si}$, 使溶液酸性增强, 导致配位体的络合-离解平衡倾向于离解方向^[12], 因此

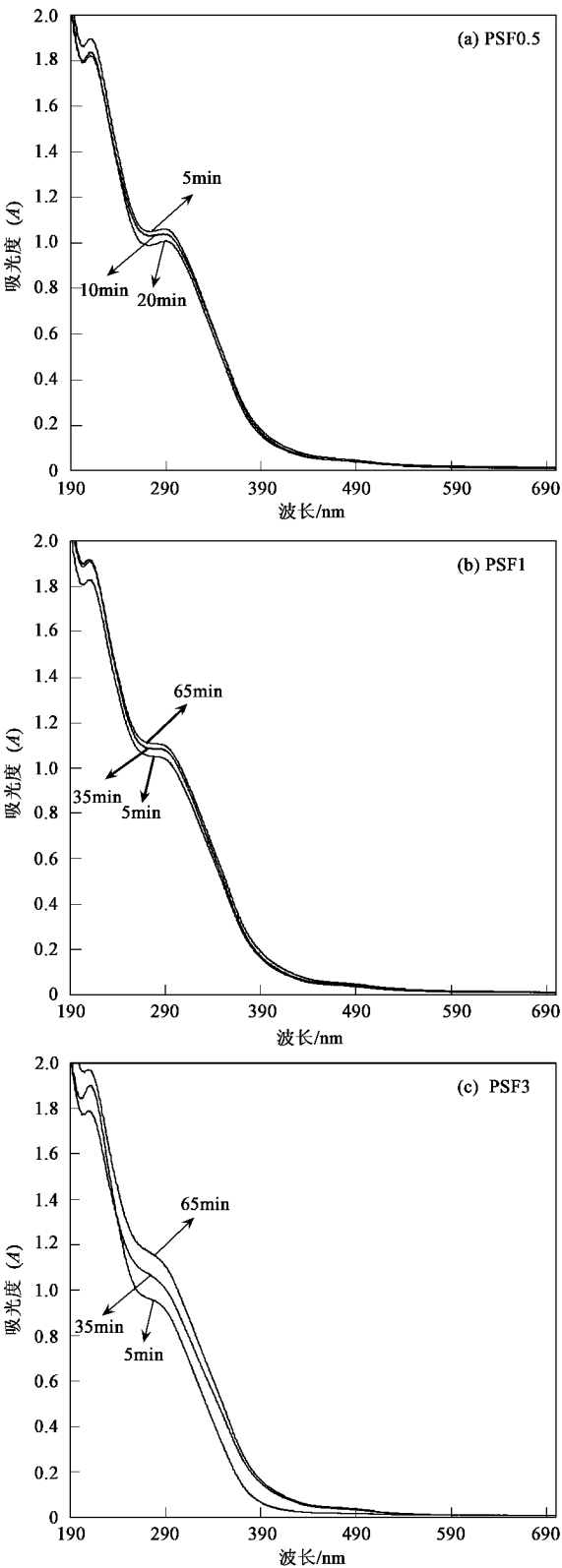


图 2 反应时间对不同 Si/Fe 比 PSF 的 UVA 曲线的影响
Fig.2 Influence of reaction time on UVA spectra of PSF
with various Si/Fe ratios

随反应时间的增加可能导致易断裂的 $\text{Fe}-\text{OH}-\text{Fe}$

(或 Fe—O—Fe)键断裂,形态尺寸分布向小尺寸移动(图 5),同时部分单 Fe^{3+} 或低核 Fe^{3+} 聚合物游离出来,导致 Fe^{3+} 水解速度变快,表现为吸光值变小.对于 PSF3, Fe^{3+} 数目少,硅酸聚合是主要反应,生成的 Si—O—Si—O—Si—O—Si 键较多,少数 Fe^{3+} 与端基 OH 或 O 络合,硅铁成键的方式可以表示为: Si—O—Fe—O—Si—O—Si, 与 Al 类似^[7], Si—O—Fe 键的稳定性较好,配位体的络合-离解平衡倾向于络合方向,形态变大,因此随反应时间的增加 Fe^{3+} 水解速度变慢,表现为吸光值变大.

从图 2 还可看出, Si/Fe 越大,吸收曲线越平坦,这是 Fe^{3+} 含量较少的原因.另外,随 Si/Fe 比的增加, Fe^{3+} 特征吸光值随反应时间的延长其变化幅度增大,这是因为 Fe^{3+} 含量原本就很低,只要有少部分参与 PS 的络合就会对吸光值产生很大影响.

2.2.2 Si/Fe 比对 UVA 曲线的影响

如图 3 所示,不同反应阶段的 Fe^{3+} 特征吸光值随 Si/Fe 比的变化趋势也完全不同.反应初期,随 Si/Fe 比的升高,特征吸光值下降,是 Fe^{3+} 水解变快所致,说明 Si/Fe 比越高,生成的难水解物种越少.反应后期,随 Si/Fe 的升高,特征吸光值升高,是 Fe^{3+} 水解变慢所

致,说明 Si/Fe 比越高,生成难水解的物种越多.

由实验现象看, Si/Fe 比越低,样品凝胶速度越快.图 2 及图 3 分析的各种离子键合情况都说明 Fe—O—Fe 键的形成速度快并且与 Si—O—Fe 键的形成可能会有相互促进作用,而 Si—O—Si 键(PS 聚合)形成速度慢并且可能会与 Si—O—Fe 键的形成有相互阻碍作用,这也是适量而不是过量的金属离子能延缓硅酸凝胶的本质原因.至于是促进还是阻碍与 Si、Fe 的相对量、混凝剂浓度、制备工艺等许多条件相关,其中最大影响因子是 Si/Fe 比.反应初期,当 Si/Fe 比较小时, Fe—O—Fe 与 Si—O—Fe 的相互促进使样品瞬时生成大量以 Si—O—Fe—O—Fe—O—Si 键络合的物种,分子量很大, Fe^{3+} 水解慢,而当 Si/Fe 比大时,由于 Si—O—Fe 键与 Si—O—Si 键的相互阻碍作用,参与络合的 Fe^{3+} 较少,游离的 Fe^{3+} 水解导致吸光值增加,因此水解速率的不同导致吸光值随 Si/Fe 比的增加而降低;反应后期,由于低 Si/Fe 比生成的 Si—O—Fe—O—Fe—O—Si 键比高 Si/Fe 比生成的 Si—O—Fe—O—Si—O—Si 键的稳定性差,易在 Fe、Fe 间断裂,发生水解,导致吸光值随 Si/Fe 比增加而升高.

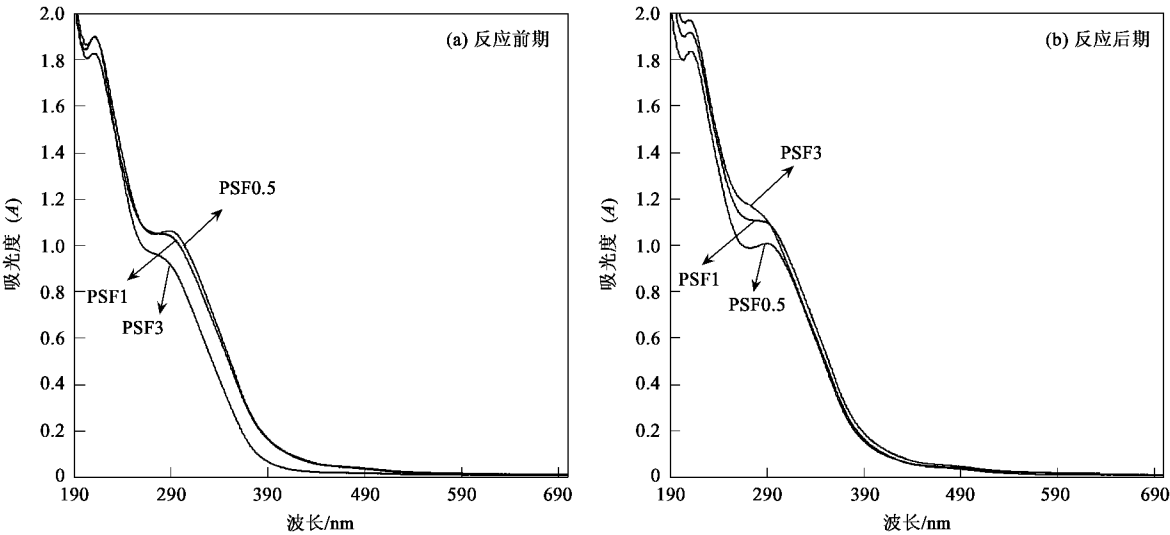


图 3 Si/Fe 比对不同反应阶段 PSF 的 UVA 曲线的影响
Fig.3 Influence of Si/Fe ratio on UVA spectra of PSF at different reaction stage

2.3 PSF 的透射电镜图片(TEM,放大10 000 倍)

不同 Si/Fe 比的 PSF 在不同反应时间的透射电镜图片如图 4 所示.透射电镜虽然观察到的是样品凝固后的形态状况,但由于分散度良好,可以认为是接近混凝剂内部实际形态的 1 种最直观的观察方式.PSF 微观形态是 Si/Fe 比及反应时间的函数.在

图4(a)中,反应 5 min 时生成了很细的线状及分散的链节状物种,反应 10 min 后线状形态消失,可能内部确实发生了断键、键重组等变化,生成了许多连结在一起的链节状物质,空间结构发生明显变化,反应 20 min 时,链节状物质相互连结,生成形态尺寸不均的枝状物质,分维数增加.由图 4(b)看出,形态变化

由很短的分散性链节样物种发展到枝状物质. 图 4(c)中, 反应 5 min 时几乎完全是球形结构, 推测可能是 PS 的形态^[13], 可能少量 Fe 还没有和 PS 充分发生反应, 反应 35 min 后生成了许多密集的链节样形态, 并且相互连结的比 PSF0.5、PSF1 紧密, 到 65 min

时, 链节样形态相互连结成分维数很大的封闭式网状结构.

为验证图 4 中样品形态的可重复性, 分别对 2 次制备的样品(采用同一方法制备)进行观察, 结果证明重复性很好.

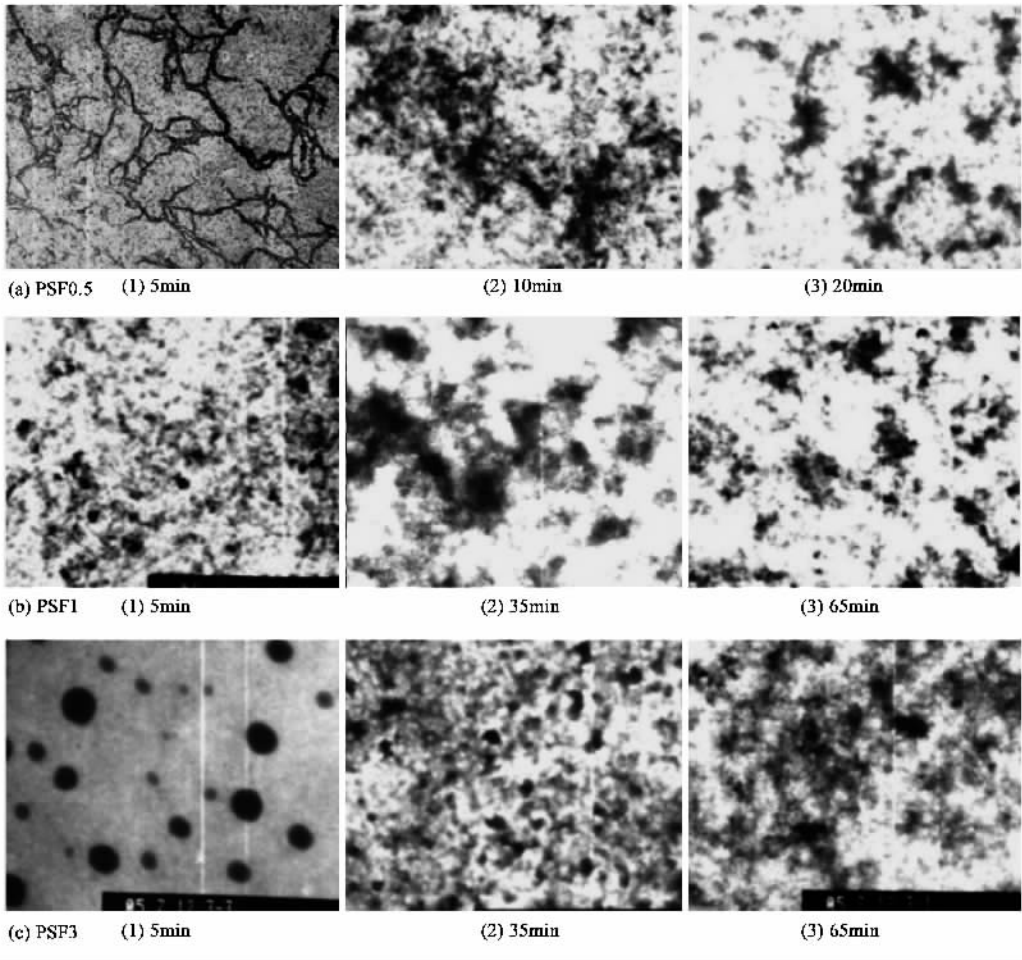


图 4 Si/Fe 比及反应时间对 PSF 微观形态的影响

Fig.4 Influence of Si/Fe ratio and reaction time on morphology of PSF

2.4 PSF 的粒度分布

由图 5 看出, 对于 PSF0.5, 反应 5 min 时粒径分布集中在 > 500 nm 范围内, 并且尺寸大小不均, 大尺寸可能对应线状结构, 小尺寸可能对应分散的链节状物种, 然后随反应时间的增加尺寸分布左移, 小尺寸物种数量增多, 说明确实发生了部分键的断裂, 并且 30 ~ 300 nm 范围的粒子分布较均匀. 到反应 20 min 时, 70 ~ 500 nm 范围内粒子的响应值相对增加, 说明该阶段确实存在稳定键的重组过程, 导致物种尺寸由小粒径向相对大粒径移动. 而对于 PSF3, 随反应时间的增加其粒径分布变化很小, 分布区间逐渐向大分子移动, 说明 Fe 与 PS 的反应比较缓慢, 没有出现断键、键重组的情况.

激光技术可以在对样品无扰的情况下直接测定 PSF 的微观颗粒尺寸. 虽然对于宽分布分散体系的分辨率较低是其缺陷之一, 但是其测定结果与其它方法较为一致以及多次测定结果的数据吻合, 都说明利用 PCS 定性研究 Fe 与 PS 的反应过程及粒度分布很有意义, 数据可靠程度较高.

2.5 PSF 的红外(IR)结构特征

由图 6 看出, PSF0.5、PSF1 的 IR 谱图形状相似, 与 PSF3 区别很大. 扫描电镜照片(略)证明, PSF0.5、PSF1 的固态表面形貌为松散片状结构而 PSF3 为纳米晶须状; Si/Fe 比越大, PSF 可能越倾向于复合工艺, 这些都导致 PSF3 的 IR 谱图有了较大变异. 对于 PSF0.5 与 PSF1, 3 398 ~ 3 340 cm⁻¹ 处是 —OH 的伸展

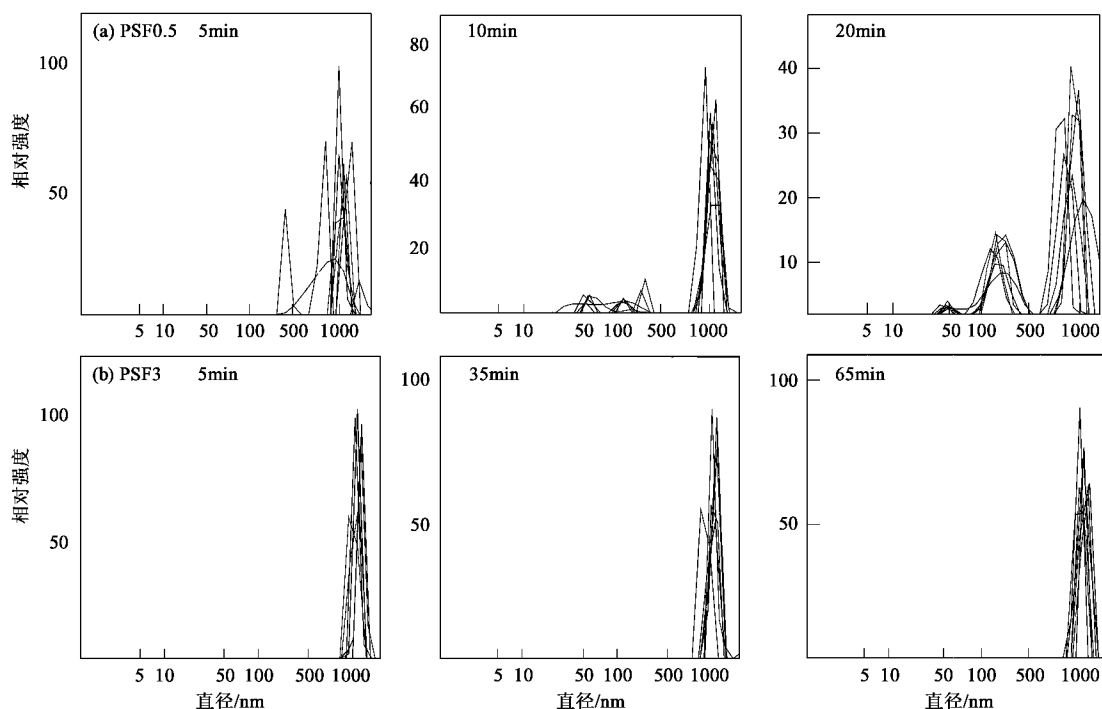


图 5 反应时间及 Si/Fe 比对 PSF 粒径分布的影响

Fig.5 Influence of reaction time and Si/Fe ratio on the size distribution of PSF

振动吸收峰^[15], $1\,637\text{ cm}^{-1}$ 表示样品内的吸附水、配位水及结晶水的弯曲振动吸收峰^[14], 分别对应 PSF3 的 $3\,589 \sim 3\,593\text{ cm}^{-1}$ ^[15] 及 $1\,638\text{ cm}^{-1}$. 对于 PSF0.5 与 PSF1, 974 cm^{-1} 左右的峰表示 Si—O—Fe 键^[16], 对应 PSF3 的 967 cm^{-1} 峰位^[15], 该键特征吸收峰在 PSF0.5 中的强度及峰面积都很小, 说明数量很少, 这是低 Si/Fe 比生成以 Si—O—Fe—O—Fe—O—Si 键为主的络合物的另一证明. 随 Si/Fe 比的增加, 反映 Fe—OH—Fe^[17] 的特征峰 (884 cm^{-1}) 的强度逐渐减小, 到 PSF3 完全消失, 说明低 Si/Fe 比的 Si 之间以 Fe—OH—Fe 相连, 而高 Si/Fe 比中不存在直接相连的 Fe—OH—Fe 键, 这表明如下推断是正确的: 低 Si/Fe 比主要生成以 Si—O—Fe—O—Fe—O—Si 键络合的物种, 而高 Si/Fe 比主要生成以 Si—O—Fe—O—Si—O—Si 键络合的物种. 在 PSF3 谱图上的 $795 \sim 799\text{ cm}^{-1}$ ^[18] 表示硅氧四面体硅氧交联物的对称伸展振动峰位, 而 PSF0.5、PSF1 中没有观察到该吸收峰, 这和微观结构一致 (图 5), 即 PSF3 为网状结构, 而 PSF0.5、PSF1 为枝状结构. 在 $470 \sim 600\text{ cm}^{-1}$ 处观察到的系列峰为 Fe—O 伸展振动峰, 并随 Si/Fe 比增加而发生红移, 说明受临近基团 (Si—O) 的影响较大.

另外, 由图 6 还看出, 对于每个 Si/Fe 比, 不同反应时间的 IR 谱图均有差异. 对于 PSF0.5, 与 10

min 相比, 反应 5 min 的各峰强度比较低, 反应 20 min 时强度又下降, 说明反应 10 min 之内, 混凝剂结构确实发生了一些变化. 值得注意的是, Si—O—Fe 键 (974 cm^{-1}) 的峰强顺序为 $20\text{ min} > 5\text{ min} > 10\text{ min}$, 说明反应 5 min 时 Si—O—Fe 键的吸收比较强, 随反应时间的增加, 发生 Fe—O—Fe 键的断裂, 导致 Si—O—Fe 键的吸收下降, 然后是稳定键的重组, 与 Al 类似^[7], Si—O—Fe 键的稳定性很强, 所以应该形成以最大数量的 Si—O—Fe 键为基本单元的结构, 导致吸收增强. 同时看到反应 20 min 时 Si—O—Fe 键的峰位发生红移, 说明受临近基团的影响增加^[19], 这也是具有枝状结构的证明. 而对于 PSF3, $795 \sim 799\text{ cm}^{-1}$ 的峰强随反应时间的延长逐渐增加, 说明硅氧交联物增多, 三维网状结构的封闭程度增大, 这也是 PSF3 具有网状结构的证明.

2.6 共聚反应过程中 PSF 的 pH 值变化

上述实验采用的所有方法都是将 PSF 的反应原液略微稀释后, 将稀释液直接于干燥后进行分析, 虽然所采用的稀释液 pH 为 $1.05 \sim 1.65$, 导致 PSF 中的单 Fe^{3+} 或低聚物及高聚物中的 Fe^{3+} 的水解程度很小, 但也会进行一定程度的水解, 分析结果可能会偏离实际反应过程. 为进一步验证 Si、Fe 的络合情况, 对 PSF 在共聚反应过程中的 pH 直接进行连续监

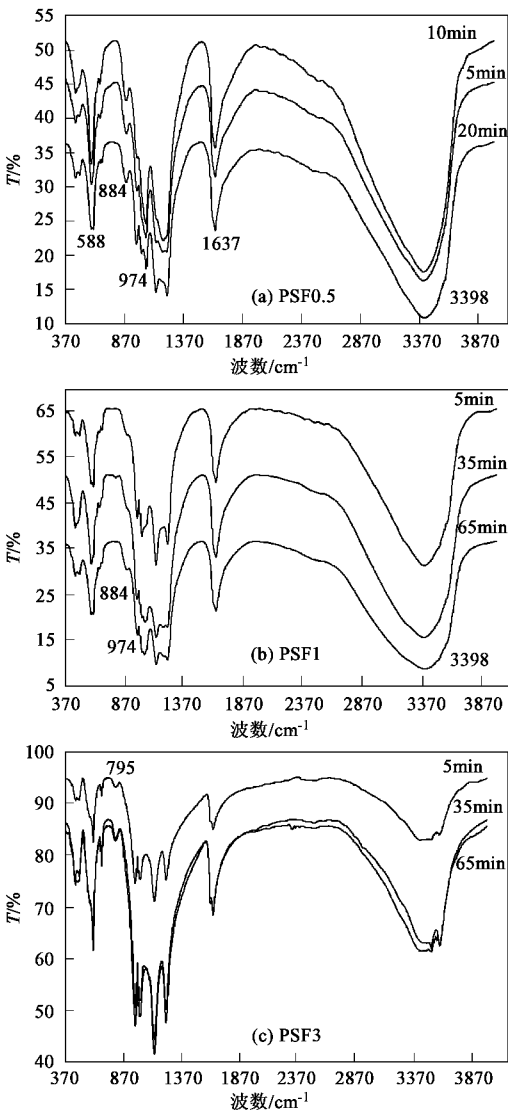


图 6 Si/Fe 比及反应时间对 PSF 的 IR 谱图的影响

Fig.6 Influence of Si/Fe ratio and reaction time on the IR spectra of PSF

测. 本实验中 PSF 的合成是先把 PS 加入到 FeSO_4 溶液中, 然后迅速加入 NaClO_3 , 图 7 表示这个简短过程 pH 的变化. 由图 7 看出, 按原料的加入顺序, PSF0.5、PSF1 的 pH 值都是先升高后下降, 而 PSF3 样品的 pH 值持续升高. 加入 PS 后 pH 值升高, 因为与 FeSO_4 溶液相比 PS 的 pH 值较大, 所以加入后导致 FeSO_4 溶液的酸性下降. 加入 PS (pH = 3) 后 Fe^{2+} 瞬间发生水解, 因此可能是 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 离子及水解物种与 Si 同时络合, 反应非常复杂, 但是由于该过程中 pH 值又迅速下降到小于 1 (5 s 内), 所以 Fe^{3+} 的进一步水解由于酸性较高可以忽略.

加入 NaClO_3 后 PSF3 与 PSF0.5、PSF1 的情况不同, 这是因为 pH 变化可能受 2 方面的影响, 一是氧

化剂把 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 反应式为 $6\text{Fe}^{2+} + \text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ = 6\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$, 该过程 pH 升高, 二是 PS 在酸性增强时解聚^[20] 以及 Fe^{3+} 水解可能使 pH 下降. PSF0.5、PSF1 因为酸性很强且 Fe^{3+} 离子数量较多导致后者作用占主导地位, 所以酸性下降; 而 PSF3 由于加 PS 后的 pH 值较高, 解聚少, 因此不存在酸性下降的问题. 这种 pH 值的不同变化趋势对后续硅铁间的络合及优势形态的产生都有很大影响.

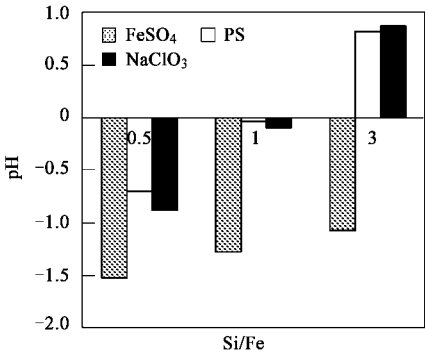


图 7 原料加入后 pH 值的变化

Fig.7 Change of pH value after addition of raw materials

由图 8 看出, PSF0.5 的 pH 值在整个反应中变化幅度很大, 说明内部形态调整很快, 微观结构变化较大, 这和图 4 ~ 图 6 的结果均一致. pH 值在反应 5 min 左右突然升高, 接着急剧下降. pH 值随反应时间的大幅度变化进一步证实了反应 10 min 内确实发生 $\text{Fe}-\text{OH}-\text{Fe}$ (或 $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$) 键的断裂, 使 OH^- 裸露, 导致 pH 值急剧升高, 然后又迅速进行键的重组, OH^- 是络合能力较强的离子, 很快参与络合, 导致 pH 急剧下降. 对于 PSF3, pH 值随反应时间的增加持续升高, 说明反应过程中没有发生键断, 平稳进行着形态的调整. PSF 的共聚反应 (pH < 1, 酸性很强) 是络合、水解、聚合交替进行的过程, Fe^{3+} 水解导致 pH 下降, 络合、聚合会导致 pH 上升, 而本制备工艺中随反应时间的增加 pH 都是缓慢上升, 说明该制备过程是络合、聚合占优势的过程, 忽略 Fe^{3+} 的水解比较合理.

3 讨论

采用 UVA 实验来分析硅铁成键模式的前提是假设与硅络合的铁对其吸光值不产生影响, 本研究采用的一系列分析手段所得结果的一致性证明这种假设是合理的. PSF1 样品介于 PSF0.5、PSF3 之间, 没有做特别讨论.

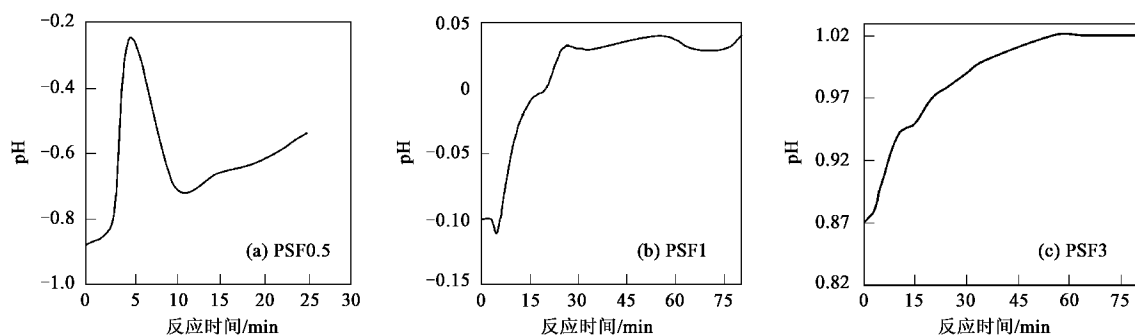


图8 不同 Si/Fe 比 PSF 的 pH 值随反应时间的变化

Fig.8 Influence of reaction time on change of pH value in different Si/Fe ratios

不同 Si/Fe 比的微观结构(图4)及粒径分布(图5)变化与分析的键络合情况均吻合,PSF0.5 由较大的线形结构到较小的枝状结构,由较大的粒径分布到分布左移直到部分粒径尺寸增加的现象,以及 IR 谱图反常的强度变化都验证了低 Si/Fe 比时 Fe—O—Fe 键与 Si—O—Fe 键的相互促进作用及 Fe—O—Fe 键的不稳定性.而对于 PSF3,反应 5 min 的 PS 球状结构,以及图 5 中 PSF3 的粒径分布随反应时间变化很小并且逐渐向大分子移动,都进一步证明了 Si—O—Si 键(PS 聚合)形成速度慢并且与 Si—O—Fe 键的形成可能有相互阻碍作用.

从图4还可以直观看到,PSF 中硅铁不同络合情况以及固有的物化特征使其微观结构既有区别又有共性:反应初期的形态转化是由线状结构(PSF0.5)→球形结构(PSF3),但是反应到一定程度后都生成链节状物种,之后连接成枝杈形态,但随 Si/Fe 比增加,枝杈形态相互连接的构型由敞开放式发展到封闭式,因为 Si 含量大的 PSF 中 PS 自聚占主导地位,按能量最低原理易形成环状、网状的封闭结构,这与 IR 谱图的变化一致.总之,可以认为硅铁络合模式的过程为:Si/Fe 比较低时,以较快的速度形成以 Si—O—Fe—O—Fe—O—Si 键为主的络合物,之后发生键断、键重组等系列变化,形成枝状结构的形态;Si/Fe 比较高时,以较慢的速度形成以 Si—O—Si—O—Fe—O—Si 键为主的络合物,然后形成以环状、网状结构的形态.

以上分析的硅铁络合情况只简单代表了硅铁间的反应,实际的反应过程非常复杂,因为制备 PSF 时是将 PS、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 及 NaClO_3 同时混合, Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 PS 、 SO_4^{2-} 等许多离子同时参与反应,由于 Fe^{2+} 与 PS 反应非常慢(从 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 与 PS 反应的凝胶时间判断),所以忽略了其间的络合,但不能否定其

存在.整个过程 PSF 都在进行络合、水解、聚合、胶凝、沉淀系列反应,并且每一步都存在反应平衡问题,最终由一维向二维及三维转化生成链状、枝状、环状、网状结构,使 PSF 成为 1 种复杂的非离子键合的共聚物质.图8中 pH 的变化差异进一步证明了不同 Si/Fe 比确实具有不同的硅铁络合情况.

对于 PSF 中硅铁络合模式的研究为宏观上合理控制反应进程及根据水质特点、混凝剂化学专属性及对混凝剂稳定性的要求制备混凝优势形态成为可能.

4 结论

(1) PSF 是硅铁反应的共聚物质,而不是简单的原料复配.不同 Si/Fe 比的 PSF 具有不同的硅铁成键速度、成键方式及成键稳定性,低 Si/Fe 比主要生成以 Si—O—Fe—O—Fe—O—Si 键络合的物种,而高 Si/Fe 比主要生成以 Si—O—Fe—O—Si—O—Si 键络合的物种. Fe—O—Fe 键的形成速度快并且与 Si—O—Fe 键的形成可能有相互促进作用,而 Si—O—Si 键形成速度慢并且与 Si—O—Fe 键的形成有相互阻碍作用, Fe—O—Fe 键的稳定性比 Si—O—Fe 或 Si—O—Si 键差.

(2) 本研究为研制高性能、高稳定性硅酸铁类混凝剂以及为优势形态的控制及合成提供了一定的理论基础,并且对共聚制备方法中不同 Si/Fe 比、不同反应时间对混凝剂形态的影响有了更直观、更清晰地了解.

参考文献:

- [1] Hasegawa T, Hashimoto T, Onitsuka T, *et al.* Characteristics of metal-polysilicate coagulants[J]. *Water Sci. Technol.*, 1991, **23**(7-9): 1713 ~ 1223.
- [2] Gao B Y, Hahn H H, Hoffmann E. Evaluation of aluminum-silicate polymer composite as a coagulant for water treatment[J]. *Water Research*, 2002, **36**: 3573 ~ 3581.

[3] Harrington C R, Wischik C W, McArrhur F K, *et al.* Alzheimer' s-disease-like changes in tau protein processing: association with aluminum accumulation in brains of renal dialysis patients[J]. The Lancet, 1984, **343**: 993 ~ 997.

[4] 高宝玉,宋永会.聚硅酸硫酸铁混凝剂的性能研究[J].环境科学,1997, **18**(2): 46 ~ 48.

[5] Ohno K, Uchiyama M, Kamei T, *et al.* Practical design of flocculator for new polymeric inorganic coagulant-PSI[J]. Water Sci. Technol., 2004, **4**(1): 67 ~ 75.

[6] Hasegawa T, Onotsuka T, Ehara, *et al.* Flocculation for water treatment and method for producing it[P]. Eur. Pat. Appl., EP 479 219 (CL. COZF 1/52), 1992-04-08. JP Appl. 90/260 591, 1990-10-01.

[7] 高宝玉,岳钦艳,王占生.聚硅氯化铝(PASC)的形态分布及转化规律 Ⅲ. Al-Ferron 逐时络合比色法与²⁷Al-NMR法的比较[J].环境化学, 2000, **19**(1): 1 ~ 7.

[8] Doucet F J, Rotov M E, Exley C. Direct and indirect identification of the formation of hydroxyaluminosilicates in acidic solutions[J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 2001, **87**: 71 ~ 79.

[9] 高宝玉,王占生,汤鸿霄.聚硅氯化铝混凝剂中 Al(Ⅲ)水解-聚合历程及铝硅作用特性研究[J].环境科学学报,2000, **20**(2): 151 ~ 155.

[10] Doelsch E, Masion A, Rose J, *et al.* Chemistry and structure of colloids obtained by hydrolysis of Fe(Ⅲ) in the presence of SiO₄ ligands[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2003, **217**: 121 ~ 128.

[11] 付英,于水利,付胜涛,等.固液共存氧化型聚硅酸铁(PSF-I)混凝剂的分析[J].环境科学,2006, **27**(10): 2061 ~ 2066.

[12] 武汉大学,吉林大学.无机化学[M].(第三版).北京:高等教育出版社,1994.

[13] 高宝玉,岳钦艳,宋永会.用透射电镜研究聚硅酸硫酸铁混凝剂的形态[J].环境化学, 1998, **17**(2): 170 ~ 173.

[14] 卢涌泉,邓振华.实用红外光谱分析[M].北京:电子工业出版社,1989.

[15] 周风山,王世虎,苏金柱,等.多核无机高分子絮凝剂 PMC 红外结构及其性能[J].精细化工,2003, **20**(10): 615 ~ 627.

[16] 于惠,高宝玉,岳钦艳,等.红外光谱法研究聚硅氯化铝混凝剂的结构特征[J].山东大学学报,1999, **34**(2): 198 ~ 201.

[17] 康思琦,马晓鸥,刘小军,等.新型混凝剂含硼聚硅酸硫酸铁的结构分析[J].精细化工,2000, **17**(8): 459 ~ 462.

[18] 李和平,猿宗宣,王中杰.活性硅酸聚合硫酸铁的研究[J].重庆环境科学,2000, **22**(1): 36 ~ 38.

[19] 林树昌,曾泳淮.分析化学(仪器分析部分)[M].北京:化学工业出版社,1994.

[20] 王东田.聚硅酸铝混凝剂的研究和应用[D].哈尔滨:哈尔滨建筑大学,1998.