

聚硅铝絮凝剂中酸根离子的影响

唐永星

杨琨

吴绍情 毕先钧

(昆明理工大学环化系, 昆明 650093)

(华南理工大学化工系)

(云南师范大学化学系)

硫硅聚铝, 氯硅聚铝中存在着聚硅铝离子, 它具有较强的絮凝性, 然而 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 对聚硅铝离子有着不同的稳定性^[1]. 加拿大铝土公司生产的硫硅聚铝是一种流动性很好的浆状物, 保存一年仍具有较好的絮凝性, 这种体系除了存在聚硅铝离子之外, 还存在 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 离子. 国内高宝玉等人对这种体系进行过红外测试、电镜摄像分析, 但对酸根离子的作用机制和体系的稳定性, 没有作出判定^[2]. 笔者合成了稳定性较好的硫硅聚铝和氯硅聚铝, 进行了紫外光谱分析, 表明 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 和 Cl^- 对聚硅铝离子的配位影响不同, 从而荷移跃迁产生差异, 这种结构上的变化决定了不同体系中聚硅铝离子的交联性和网状性, 从而具有不同的稳定性.

1 实验部分

(1) 实验仪器和药品 7230 分光光度计, 日产 H-600 电镜, 电动搅拌器, 硫酸铝, 三氯化铝, 聚硅酸(自制)^[3], 活性 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (自制).

(2) 硫硅聚铝的制备 用新制的活性 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 加入到硫酸铝的水溶液中, 调整 pH 为 2.5, 澄清, 得碱化度 35% 的硫酸聚铝, 按 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 为 1.5 的比例加入酸性聚合硅酸, 搅拌得一泛白色荧光半透明胶体, 放置 2 个月后测定.

(3) 氯硅聚铝的制备 用新制的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 加入到三氯化铝的水溶液中, 调整 pH 为 3, 澄清, 得碱化度 50% 的氯化聚铝, 按 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 为 1.5 的比例加入酸性聚合硅酸, 搅拌得一泛淡黄色荧光的半透明胶体, 放置 2 个月后测定.

2 结果与讨论

将硫酸聚铝、氯化聚铝胶体分别在 320—400 nm 的紫外光下测定(图 1 所示), 氯化聚铝在 325 nm 处出现强的吸收, 335 nm 处出现弱的吸收, 385 nm 处出现更弱的吸收; 而硫酸聚铝的光谱线却较平缓, 看不到 Al^{3+} 和 SO_4^{2-} 的荷移跃迁, 氯化聚铝光谱中 325 nm、335 nm 是水合氯离子 $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_2$ 的荷移吸收. 385 nm 是 Al^{3+} 的荷移吸收, 是由 Cl^- 配位引起的荷移, 吸收较弱, 但

足以显示 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 具有不同的结构效应, 这种结构效应在聚硅铝离子体系获得了放大(如图 2 所示). 图 2 中聚合硅酸、硫硅聚铝、氯硅聚铝胶体液在 320—330 nm 处都有 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 的荷移跃迁, 这是由于 3 种体系都存在 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 成分. 在氯硅聚铝谱线 345—385 nm 间, 有一吸收带, 是 $\text{Si}_n(\text{OH})_{4n}$, $(\text{HO})_3\text{Si}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}$, AlOCl 的荷移吸收, 由 OH^- 、 Cl^- 对 Si^{4+} 、 Al^{3+} 不同的配位所引起, 由于配位基的种类、数目以及它们的交叉分布广使吸收带变宽; 而硫硅聚铝中这一吸

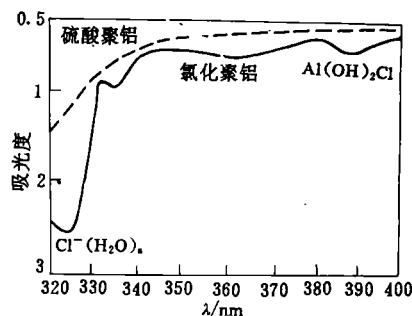


图 1 硫酸聚铝、氯化聚铝的紫外谱

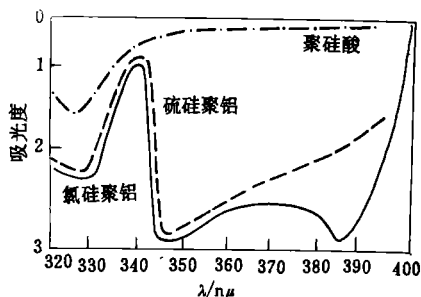


图 2 聚硅酸、硫硅聚铝和氯硅聚铝的紫外谱

收稿日期: 1996-02-22

(下转第 88 页)

表 1 PES 对豆角、水萝卜的发芽率和株高的影响

PES 浓度 /mg · kg ⁻¹	豆角发芽 率/%	豆角株 高/cm	水萝卜发 芽率/%	水萝卜 株高/cm
0	98.0	21.0	99.0	5.0
20	98.0	21.0	99.0	5.0
200	97.5	20.5	97.5	5.0
1000	96.5	19.5	97.0	4.8
2000	23.5	9.5	50.0	2.5

表 2 西葫芦对土壤中 DEP、DEHP 的吸收和积累

土壤中浓度 /mg · kg ⁻¹	西葫芦中 DEP 浓度/mg · kg ⁻¹		西葫芦中 DEHP 浓度/mg · kg ⁻¹	
	叶	根	叶	根
0	0.22	0.57	0.28	0.83
10	0.23	1.42	0.40	1.39
100	0.49	3.01	1.63	2.42
500	0.80	4.00	1.83	6.14
1000	1.86	5.17	2.47	12.78

表 3 夏阳白菜对土壤中 DEP、DEHP 的吸收和积累

土壤中浓度 /mg · kg ⁻¹	夏阳白菜中 DEP 浓度/mg · kg ⁻¹		夏阳白菜中 DEHP 浓度/mg · kg ⁻¹	
	叶	根	叶	根
0	0	0	0.27	0.34
10	0	0	1.06	0.72
100	0	1.23	1.38	2.04
500	1.66	2.46	2.51	7.28
1000	1.94	3.67	3.38	10.25

表 4 模拟实验中西葫芦叶、
根对 DEP、DEHP 吸收

实验类型	DEP 浓度/mg · kg ⁻¹		DEHP 浓度 /mg · kg ⁻¹	
	叶	根	叶	根
1	0.22	0.52	0.27	0.83
2	13.49	1.96	1.91	0.79
3	1.87	5.17	2.38	12.55
4	16.05	5.54	2.55	9.21

实验类型: 1. 空白实验 2. 土壤中无 PES 空气中充满饱和和蒸气 3. 土壤中 PES 浓度 1000 mg/kg, 空气中无 PES 4. 土壤中 PES 为 1000 mg/kg 空气中充满饱和蒸气

表 4 结果表明, 植物叶对 DEP 的吸收要大于对 DEHP 的吸收, 这是因为 DEP 的饱和蒸气压大于 DEHP 的饱和蒸气压; PES 在植物体内无明显迁移, 因为植物根、叶中 DES 分布很不均匀; 植物叶对 PES 的富集因子大于 1, 而根对 PES 的富集因子小于 0.02, 实际自然土壤中 PES 的浓度一般不超过 20 mg/kg, 因而可认为: 进入食物链而在生物体内富集的 PES 污染主要是从植物叶的吸收开始的。

(上接第 91 页)

收带收缩, 除了 $\text{Si}_n(\text{OH})_{4n}$ 所引起的吸收外, SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 不参与配位从而显示不出荷移跃迁谱线^[4,5]。

长期以来在合成硫酸聚铝中碱化度不能超过 40%, 超过 40% 的硫酸聚铝体系不稳定, 其原因是 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} 离子对聚铝离子没有配位性, 而氯化聚铝则不同, 由于 Cl^- 具有配位性, 其体系的碱化度达到 50% 时也是稳定的, 这在药剂的合成上具有重大的意义。在实验工作中, 引进 Cl^- 以增加硫酸聚铝的稳定性, 相反的情况也成立, 在氯化聚铝中引进 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} 以增加体系的脱稳性, 就是利用它们不同的配位引起的结构差异。

笔者还进行了聚硅铝离子在不同的酸根离子存在下的红外光谱分析和电镜摄像。红外光谱分析确定了聚硅离子与聚铝离子与酸根离子间的键的性质, 表明具有不同的离子性; 电镜摄像所观察到的交联程度证实了这些结论, 本文只是从价电子的荷移跃迁来考察酸根离子

不同的配位性大小。

3 结论

(1) Cl^- 离子对聚硅铝胶体离子有配位作用, SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 对聚硅铝胶体离子无配位作用。

(2) 适宜的 Cl^- 离子浓度对聚硅铝离子胶体有稳定作用, SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 对聚硅铝离子胶体无稳定作用, 超过一定浓度有聚沉作用。

参 考 文 献

1 唐永星等. 工业水处理, 1994, 12(3)
2 高宝玉等. 环境化学, 1993, 12(4), 268
3 Iler R K. The Chemistry of Silica. John Wiley & Sons. Inc., 1979; 312—439
4 周名成等编. 紫外与可见分光光度分析法. 北京: 化学工业出版社, 1986; 100—119
5 黄君礼等编. 紫外吸收光谱法及其应用. 北京: 中国科学技术出版社, 1992; 36—68