

聚硅氯化铝混凝剂的形态及带电特性研究*

高宝玉 岳钦艳 李振东 王 艳 于 慧 王淑仁

(山东大学环境工程系, 济南 250100)

摘要 以 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 、盐酸和水玻璃为原料制备了不同碱化度 (B) 及不同 Si/Al 摩尔比的系列聚硅氯化铝混凝剂 (PASC), 采用 Al-Ferron 逐时络合比色法和微电泳技术研究了 PASC 中铝的水解产物形态分布及铝的水解沉淀物的带电特性, 考察了 B 及 Si/Al 摩尔比对 PASC 中铝水解产物形态分布及带电特性的影响情况, 并与聚合氯化铝 (PAC) 进行了比较. 实验结果表明, B 对 PASC 的形态分布有较大影响. Si/Al 摩尔比对 PASC 的形态分布有一定的影响; B 和 Si/Al 摩尔比影响 PASC 水解沉淀物的带电特性, 随 B 升高及 Si/Al 摩尔比增大, PASC 的零电位向低 pH 方向移动.

关键词 PASC 混凝剂, 聚合形态, zeta 电位, 络合比色, 微电泳技术.

Study on the Aluminum Species and Electrophoresis Characteristics of Polyaluminum Silicate Chloride

Gao Baoyu Yue Qinyan Li Zhendong Wang Yan Yu Hui Wang Shuren

(Department of Environmental Engineering, Shandong University, Jinan 250100)

Abstract A series of polyaluminum silicate chloride (PASC), which has different basicities (B) and Si/Al molar ratio, was prepared by using $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaOH , HCl and water glass as raw materials. The aluminum species and the electrophoresis characteristics of PASC were studied by using Al-Ferron timed complex colorimetric method and electrophoretic mobility method respectively. The effects of B and Si/Al molar ratio on the distribution of aluminum species and the electrophoresis characteristics of PASC were investigated. The experimental results show that B has a great effect on the distribution of aluminum species of PASC; Si/Al molar ratio has some effect on the distribution of aluminum species of PASC. B and Si/Al molar ratio has somewhat effect on the electrophoresis characteristics of PASC. With the increase of B value and Si/Al molar ratio, the isoelectric point of PASC moves toward the acidic side, compared with polyaluminum chloride (PAC).

Keywords coagulant PASC, polymeric species distribution, zeta potential, Al-Ferron timed complex colorimetric method, electrophoretic mobility method.

在传统铝盐混凝剂的基础上于本世纪 60 年代开发研制了聚合氯化铝 (Polyaluminum Chloride, 简称 PAC) 混凝剂^[1]. 近十几年来人们广泛开展了铝盐混凝剂的形态及其分布研究工作^[2-6], 发现铝盐混凝效果的好坏与其形态和带电特性密切相关. 通过研究发现, 共存阴离子是影响铝盐形态分布的重要因素, 在 PAC 中存在适量 SO_4^{2-} 及 PO_4^{3-} 可提高其混凝效果^[7-9], 所以人们研制开发出了含适量硫酸根

的聚合氯化铝—聚硫酸氯化铝 (Polyaluminum Chloride with Sulfate Ion, 简称 PACS) 混凝剂和含适量磷酸根的聚合氯化铝—聚磷酸氯化铝 (Polymeric Phosphato-Aluminum Chloride, 简称 PPAC) 混凝剂. 近年来, 铝盐与硅酸盐复合混凝剂的开发研制成了国内外水处理领域的研

* 中国石油化工总公司资助项目

高宝玉: 男, 36 岁, 副教授, 现在清华大学环境工程系读在职博士

收稿日期: 1997-09-02

究热点. 国外于 90 年代初首先发表了聚硅硫酸铝混凝剂(Polyaluminum Silicate Sulphate, 简称 PSAA) 研制成功的报道^[10]. 国内笔者较早地开展了含铝离子的聚硅酸混凝剂的研究工作^[11]. 通过近几年的研究发现, 把聚硅酸与聚合氯化铝在一定条件下进行复合反应后可得到一种效果更好的新型无机高分子混凝剂——聚硅氯化铝(Polyaluminum Silicate Chloride, 简称 PASC). 本文采用 Al-Ferron 逐时络合比色法和微电泳技术对用不同碱化度的 PAC 和聚硅酸研制出的 PASC 进行了形态分布及带电特性方面的研究工作, 为 PACS 的进一步研制开发和应用奠定了一定的理论基础.

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

722 光栅分光光度计, pHs-2 型酸度计, JS94E 型微电泳仪.

Ferron 试剂, 邻菲 啉, 盐酸, NaAc, $\text{NH}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{HCl}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 等, 均为 A. R. 级试剂; 工业水玻璃, 模数(M) 为 3. 20, SiO_2 含量为 28. 0%.

1.2 PASC 的制备

以 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、NaOH、盐酸和水玻璃为原料在一定工艺条件下制备出不同碱化度(B) 和 Si/Al 摩尔比的 PASC 产品, 产品浓度为 0. 5mol/L 左右(以 Al^{3+} 计).

1.3 Al-Ferron 逐时络合比色法

采用合加混合比色-缓冲溶液法^[12].

1.4 zeta 电位测定方法

把 PASC 稀释到 $[\text{Al}] = 1. 12 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, 然后调节溶液的 pH 值, 在 JS94E 型微电泳仪上进行测定^[13].

2 实验结果与讨论

2.1 PASC 溶液水解产物的形态分布

PASC 的形态测定采用逐时络合比色法^[14], 工作原理是利用显色剂 Ferron 与 Al 的化合物的络合动力学差异, 把 Al 化合物在溶液中的水解聚合形态分为 3 类, 即: 自由离子、

单体及低聚羟基物 Al_a (实验中把在 1min 内与 Ferron 发生反应的部分划分为 Al_a), 中等聚合物 Al_b (实验中把在 120min 内与 Ferron 发生反应的部分划分为 Al_b), 高聚物及溶胶 Al_c (实验中把在 120min 内不与 Ferron 发生反应的部分划分为 Al_c), 并可分别求得各自的含量及比例:

$$\text{Al}_\text{T} = \text{Al}_\text{a} + \text{Al}_\text{b} + \text{Al}_\text{c}$$

一般认为 Al_b 部分是凝聚絮凝能力最强的, 应用此概念对混凝理论研究和混凝剂研制都很有益, 在聚合铝研制中制备出高含量的 Al_b 一直是长期追求的目标. 本文采用 Al-Ferron 逐时络合比色法研究了 PASC 溶液中铝水解产物的形态分布情况, 并与 PAC 进行对比, 以考察不同 B 值及不同 Si/ Al 摩尔比的 PASC 中聚硅酸的存在对铝水解聚合形态分布的影响, 实验结果见表 1 和表 2. 表 1 和表 2 实验结果表明, B 值对 PASC 中铝水解聚合形态分布有很大的影响. 随着 B 值升高, Al_a 含量迅速降低, Al_b 和 Al_c 则情况正好相反. 在 PASC 中, 聚硅酸的存在对铝水解聚合形态分布有一定的影响. B 值越低, 这种影响就越大, 随着 B 值升高, 这种影响变小. 与 PAC 相比较, 在相同 B 值情况下, PASC 中相应的 Al_a 含量下降, Al_b 含量升高, Al_c 含量变化不大, 且 B 值越小, PAC 与 PASC 中 Al_a 和 Al_b 的差别就越大. 在 B 值为 1. 73 情况下, Si/ Al 摩尔比对 PASC 中铝水解聚合形态分布有一定的影响, 随着 Si/ Al 摩尔比增大, Al_a 含量下降, Al_b 和 Al_c 含量升高.

出现上述情况的原因笔者认为可能为: (1) 在低 B 值情况下, Al_a 是 PAC 中的主要存在形态. 在聚硅酸存在下, 部分 Al_a 可与共存的聚硅

表 1 B 对 PASC 中铝水解聚合形态分布的影响(Si/ Al= 1. 0) / %

B	样品	Al_a	Al_b	Al_c
0. 5	PAC	65. 77	25. 92	8. 31
0. 5	PASC	54. 66	37. 46	7. 88
1. 5	PAC	40. 70	39. 30	20. 00
1. 5	PASC	31. 13	49. 01	19. 86
2. 0	PAC	20. 45	49. 54	29. 01
2. 0	PASC	21. 90	50. 46	28. 64

表 2 Si/Al 摩尔比对 PASC 中铝水解聚合形态分布的影响(B= 1.73) / %

Si/Al 摩尔比	Al _a	Al _b	Al _c
0.2	28.66	50.63	20.71
0.5	26.83	51.75	21.42
1.0	24.04	52.90	23.06
3.0	20.17	55.35	24.48
5.0	16.29	57.67	26.04

酸起螯合(络合)反应生成铝硅聚合物^[15],部分 Al_a 与 Ferron 的络合反应速度受到一定程度的抑制^[16],使部分 Al_a 在 1min 之内仍没有和 Ferron 反应,结果使得测出的 Al_a 含量下降,Al_b 含量升高.这里,PASC 中 Al_a、Al_b 和 Al_c 的划分只是借鉴了 PAC 中铝的形态测定方法进行区别的.显然,由于聚硅酸的存在,使得 PASC 中 Al_a、Al_b 和 Al_c 的组成不同于 PAC 中 Al_a、Al_b 和 Al_c 的组成.到目前为止,还没有找到一种合适的方法来消除聚硅酸对聚合铝中 3 种铝形态分布的干扰.(2)随 B 值升高,PAC 中 Al_a 含量大幅度下降,结果使得由于 Al_a 与聚硅酸发生螯合(络合)反应造成的 PAC 与 PASC 中 Al_a 含量和 Al_b 含量的差别就变小.

2.2 PASC 水解沉淀物的带电特性

在过饱和 PASC 水溶液中,Al(III) 水解沉淀物的表面将会吸附一定数量溶解态的中间多核络合物,因此,通过测定其 zeta 电位值随 pH 值的变化情况可大致说明 B 及 Si/Al 摩尔比对铝水解产物的带电特性的影响情况.图 1- 3 示出了铝浓度为 1.12×10^{-2} mol/L 的 PASC 水解沉淀物的 zeta 电位随 pH 值的变化情况,并与 PAC 进行了比较.

实验结果表明,在酸性 pH 范围内,混凝剂带正电荷.在 pH4- 5 之间,zeta 电位最大,且 PASC 的最大电位值大于 PAC 的最大电位值.接着 zeta 电位值随 pH 增大而迅速减小,PAC 的 zeta 电位随 pH 增大而减小的幅度小于 PASC 的 zeta 电位随 pH 增大而减小的幅度.对 PAC 来讲,当 pH 值为 8.50- 8.80 之间时达等电点,且随着 B 值的增大,达等电点的 pH 值稍向低 pH 值方向移动.与 PAC 相比,PASC 达等电点的 pH 值向低 pH 值方向移动,pH 值

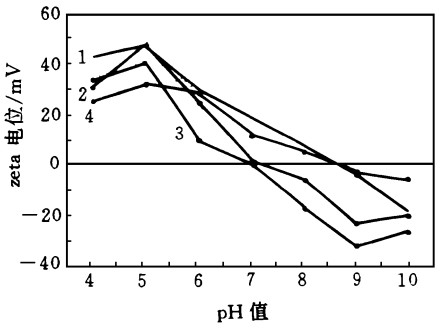


图 1 PASC 中铝水解沉淀物的 zeta 电位与 pH 的关系(B= 0.05)

1. Si/Al= 0.2 2.Si/Al= 1.0 3. Si/Al= 5.0 4. PAC

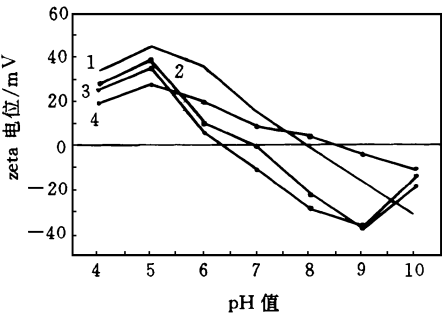


图 2 PASC 中铝水解沉淀物的 zeta 电位与 pH 值的关系(B= 1.5)

1. Si/Al= 0.2 2.Si/Al= 1.0 3. Si/Al= 5.0 4. PAC

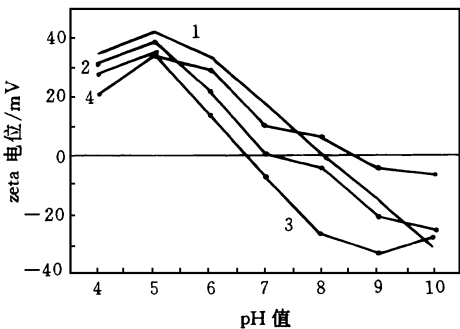


图 3 PASC 中铝水解沉淀物的 zeta 电位与 pH 值的关系(B= 2.0)

1. Si/Al= 0.2 2.Si/Al= 1.0 3. Si/Al= 5.0 4. PAC

在 6.30- 8.70 之间时达等电点,且 B 和 Si/Al 摩尔比对达等电点的 pH 值影响较大.在固定 Si/Al 摩尔比情况下,B 值越高,达等电点的 pH 值就越低.在固定 B 值情况下,PASC 的等电点

随 Si/Al 摩尔比增大向低 pH 值方向移动. 当 pH 值高于达等电点的 pH 值后, PAC 和 PASC 的水解产物带负电荷, 且 PASC 水解产物所带的负电荷远远大于 PAC 水解产物所带的负电荷. 在 PASC 中, 由于铝水解产物可与聚硅酸螯和(络合), 铝水解产物的电性质发生了变化, 表现在测出的 zeta 电位值发生了变化.

由于混凝剂的混凝效果及其水解产物所带电荷的性质与大小密切相关, 因而在水处理中不同 B 值及不同 Si/Al 摩尔比的 PASC 应表现出不同的凝聚/絮凝性能, 具体情况应视处理的对象不而有所不同.

3 结论

(1) B 值和 Si/Al 摩尔比影响 PASC 的形态分布, B 值升高, Al_a 减少, Al_b 和 Al_c 增加. 与 PAC 相比, B 值对 PASC 的形态分布影响较大. 在较高 B 值情况下, Si/Al 摩尔比对 PASC 的形态分布稍有影响, 随 Si/Al 摩尔比升高, Al_c 和 Al_b 含量升高, Al_a 含量下降.

(2) B 和 Si/Al 摩尔比对 PASC 水解产物的 zeta 电位有影响, 随 B 值及 Si/Al 摩尔比增加, PASC 水解产物的等电点向低 pH 值方向移动.

参 考 文 献

1 池野亮当, 森本达雄. 铝或铁的碱式氯化物的制造方法. 日本特许公报, 昭 36-24055
2 Batchelor B, McEwen J B et al. . Kinetics of Aluminum Hydrolysis: Measurement and Characterization of Reac-

tion Products. Environ. Sci. Technol. , 1986, **20**(9): 891-894
3 栾兆坤, 汤鸿霄. 聚合铝形态分布特征及转化规律. 环境科学学报, 1988, **8**(2): 146- 155
4 Parthasarathy N, Buffle J. Study of PAC Hydroxide Solution for Application in Waste Water Treatment. Properties of the Polymer and Optimal Conditions of Preparation. Water Research, 1985, **19**(1): 25- 36
5 Bersillon J L, Brown D W et al. . Studies of Hydroxyl Aluminum Complexes in Aqueous. J. Res. U. S. Geol. Surv. . 1978, (6): 325- 337
6 DeHek H, Stol R J et al. . Hydrolysis-Precipitation Studies of Aluminum(III) Solutions. 2. The Role of the Sulfate Ion. J. Colloid and Interface Sci. , 1978, **64**: 72- 89
7 陈文音. 高效净水剂-聚硫氯化铝的开发及应用. 工业水处理, 1988, **8**(1): 42- 44
8 高宝玉, 何晓镇等. PASC 絮凝剂的制备及性能研究. 环境科学, 1990, **11**(3): 34- 37
9 胡勇有, 王占生等. 显微镜电泳技术研究聚磷氯化铝的混凝特性. 中国环境科学, 1995, **15**(4): 289- 293
10 Hasse D et al. . Polymeric Basic Aluminum Silicate-Sulfate. EP0, 372, 715A1(13 Jun 1990)
11 高宝玉, 岳钦艳等. 含铝离子的聚硅酸絮凝剂的研究. 环境科学, 1990, **11**(5): 37- 41
12 冯利, 栾兆坤, 汤鸿霄. 铝的水解聚合形态分析方法研究. 环境化学, 1993, **12**(5): 373- 379
13 高宝玉, 宋永会, 岳钦艳. 聚硅酸硫酸铁混凝剂的性能研究. 环境化学, 1997, **18**(2): 46- 48
14 Smith R W. In Nonequilibrium Systems in Natural Water Chem. . ACS. Advances in Chemistry Series. 1971, **106**: 250
15 Iler R K. The Chemistry of Silica. Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry. New York: John Wiley & Sons, Inc. , 1979: 303- 304
16 Takushi Yokoyama et al. . Retarding and Accelerating Effects of Aluminum on the Growth of Polysilicic Acid Particles, J. Colloid and Interface Science. 1991, **141**(2): 559 - 563

(上接第 41 页) 的催化活性几乎未见降低;

(3) 缺氧强制积炭实验表明, WCX-I 催化剂的抗积炭性能十分理想.

WCX-I 在抗 SO₂, 抗积炭, 抗热劣化性能上的突出表现, 使得该催化剂对于汽车尾气 NO_x 的净化将具有较好的应用前景.

致谢 北京科技大学炼铁实验室高级实验师许满兴先生、硕士研究生李敏和邓勇参加了部分实验工作, 在此一并致谢.

参 考 文 献

1 Kudo A et al. . Reduction at 300K of NO by CO over Sup-

ported Platinum Catalysts. J. Catal. , 1990, (125): 565_567
2 Cho B K et al. . Mechanistic Importance of Intermediate N₂O+ CO Reaction in Overall NO+ CO Reaction System. J. Catal. , 1992, (138): 255_ 266
3 Ogata A et al. . Active Sites and Redox Properties of Supported Palladium Catalysts for Nitric Oxide Direct Decomposition. J. Catal. , 1993, (144): 452-459
4 杨汉培等. 复合氧化物催化剂用于汽车尾气净化的研究. 环境科学, 1992, **13**(2): 41-43
5 许开立, 王秉权. 资源型催化剂净化柴油机尾气. 环境科学, 1991, **12**(5): 38-41
6 杨汉培, 邱发礼. 复合氧化物汽车尾气净化催化剂抗 SO₂ 中毒机理研究. 环境科学学报, 1992, **12**(3): 360