

Development on Characterization Methods of Inorganic Polymer Flocculants

Shimei LUO¹, Suqin LI^{1,2}, Fang ZHU¹, Lingling ZHANG¹, Guohong XIONG^{1,3}

¹ University of Science and Technology Beijing, Beijing, 100083, China

² Key Laboratory of Ecology and recycling metallurgy, Beijing, 100083, China

³ Beijing MILD Science and Technology Co.,LTD, Beijing 100085, China

Email: luoshimei185@163.com, lisuqin@metall.ustb.edu.cn, zhufang0624@yahoo.com.cn

Abstract: Coagulation/flocculation process is regarded as an important environmental protection technology, finding wide application in water/wastewater treatment facilities. The continuous need for more efficient coagulation process has lead to the development of new inorganic polymer flocculants. Prepatation and application of inorganic polymer flocculants has become a hot research subject in water or wastewater treatment. The characterization methods of inorganic polymer flocculants are classified, the researsh development of the identification of chemical compound containing chemical titration, X-ray diffraction (XRD), nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, Fe-ferron complexation timed spectrophotometry, and chemical Si-Mo assay, the identification of chemical bond containing fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and ultraviolet spectrophotometry(UV), the analysis of structure and morphology containing electron microscope(EMS), transmission electron microscope (TEM), scanning electron microscope (SEM), and laser particle size analyzer, and the determination of average molecular weight containing hyper-filtration and viscometry are reviewed. In addition, the existing problems of the characterization methods of inorganic polymer flocculants are discussed and their development trends are predicted.

Keywords: inorganic polymer flocculants; characteristic; chemical compound; chemical bond; highly concentrated organic wasterwater

无机高分子絮凝剂表征方法的应用及研究进展

骆诗梅¹,李素芹^{1,2},朱芳¹,张玲玲¹,熊国宏^{1,3}

¹北京科技大学冶金与生态工程学院,北京,中国,100083

²教育部生态与循环冶金重点实验室,北京,中国,100083

³北京麦尔得科技有限公司,北京,中国,100085

Email: luoshimei185@163.com, lisuqin@metall.ustb.edu.cn, zhufang0624@yahoo.com.cn

摘要: 絮凝是一个重要的环保技术,广泛地运用到水处理中。现代社会发展对高效絮凝剂的持续需要推动了新型无机高分子絮凝剂的发展。无机高分子絮凝剂的研制与应用已成为水处理界的热门课题。本文对无机高分子絮凝剂的表征方法进行了分类,综述了EDTA络合滴定法、X射线衍射分析、核磁共振波谱法、Ferron逐时络合比色法、Si-Mo逐时比色法等化合物的鉴定方法,傅里叶红外光谱法、紫外分光光度法等化学键的推断方法,电子显微镜、透射电镜、扫描电镜、激光粒度分析等形貌研究方法,以及超滤法和粘度法等分子量测定方法的研究进展,指出了目前无机高分子絮凝剂表征方法存在的问题,并对今后的研究方向做了展望。

关键词: 无机高分子絮凝剂; 表征; 化合物; 化学键; 有机高浓度废水

1 引言

絮凝是废水处理中应用最广泛、最经济、最重要的方法^[1],用于水处理过程中胶体的沉降和固体悬浮

物及有机物质的去除^[2],通常和其他的物化法或生物法相结合,像臭氧、光催化或者生物滤池,最终提高废水处理率^[3,4]。絮凝剂是絮凝法水处理技术的核心^[5],主要分为无机高分子絮凝剂、有机高分子絮凝剂、微

生物絮凝剂、天然高分子絮凝剂和复合絮凝剂五大类。

无机高分子絮凝剂因其广谱、低毒、原料低廉、处理效果好以及操作简单等优点得到了迅速发展。传统的无机絮凝剂主要是铝盐和铁盐絮凝剂,存在水解产物和水解产物的形成速度不易控制的缺点。因此,传统的絮凝剂在处理水温变化的废水和天然水方面比较差。为了解决这些问题,新型的无机高分子絮凝剂如聚合硫酸铁、聚氯化铁、聚氯化铝发展了起来^[6]。水和废水中的胶体粒子几乎都是带负电荷的^[7],而无机高分子絮凝剂一般携带有大量的正电荷。因此,当无机高分子絮凝剂加入到水和废水中时,由于电中和能力,它们的性能明显优于传统的絮凝剂。

然而,无机高分子絮凝剂的效率仍然低于有机高分子絮凝剂^[8]。改善无机高分子絮凝剂的方法通常有两种:第一,通过在原来配比的基础上提高聚合物的比例;第二,通过添加其他的成分从而产生新的复合絮凝剂,例如聚硅酸。在聚硅酸中,硅酸的聚合体能够形成多种硅的物质,包括二聚复合物($\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$),三聚复合物($\text{Si}_3\text{O}_5(\text{OH})_5^{3-}$),四聚复合物($\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4^{4-}$)以及最终的聚合物^[9]。但是,添加了聚硅酸的无机高分子絮凝剂,如聚硅酸铝和聚硅酸铁仍然存在一些问题^[10],例如它们通常会生成大尺寸低沉降率的松散的絮体,而且由于其不稳定性,凝胶作用在很短的时间内就会发生。基于这些缺点,现涌现出了大批无机高分子絮凝剂,种类繁多,各有不同的配方和工艺,质量也参差不齐,有的不但效能没有得到明显的提高,反而混入了若干有害物质。因此,对絮凝剂的表征以及絮凝机理的研究显得尤为重要^[9,11,12],从根本上来分析提高絮凝剂的絮凝能力。目前无机高分子絮凝剂的研究偏重于性能和应用的研究,而在各成分间的相互作用、形态形貌特征等方面还缺乏系统而深入的研究,影响着无机高分子絮凝剂向更高阶段发展。

由于无机高分子絮凝剂中铁、铝、硅的特性,它们的水解状态复杂多样,对其进行确定比较困难。本文总结了无机高分子絮凝剂的表征方法及具体的研究应用,并对其进行分析讨论和展望其研究发展方向,旨在为无机高分子絮凝剂的表征提供一个整体的思路和推动它向更高阶段发展。

2 方法

无机高分子絮凝剂的表征方法按其用途分为四大类:(1)化合物的鉴定,包括EDTA络合滴定法、X射线衍射分析、核磁共振波谱法、Ferron 逐时络合比

色法和 Si-Mo 逐时比色法;(2)化学键的推断,包括傅里叶红外光谱法和紫外分光光度法;(3)形貌的研究,常用方法包括电子显微镜、透射电镜、扫描电镜,以及利用激光粒度分析仪对其粒度的测定;(4)分子量的测定,包括超滤法和粘度法。

3 分析与讨论

3.1 化合物的鉴定

絮凝剂在絮凝过程中,有效成分的确定和最佳复配方案是研究的一个重要课题,因此得知絮凝剂中具体的化合物显得尤为重要。絮凝剂中化合物的鉴定方法主要有EDTA络合滴定法、X射线衍射分析、核磁共振波谱法、Ferron 逐时络合比色法和 Si-Mo 逐时比色法等。

EDTA络合滴定法是测定水中 Fe^{3+} 常用的化学方法,原理是用还原剂将高铁离子还原,亚铁离子与EDTA生成稳定的橙红色络合物^[13]。依据该方法,将絮凝剂稀释于水中,测定其 Fe^{3+} 的浓度,进而反映絮凝剂中 Fe^{3+} 的含量。康思琦等^[14]用EDTA络合滴定法对陈化30天的不同配比条件下制备的聚硅酸硫酸铁和含硼聚硅酸硫酸铁进行了 Fe^{3+} 浓度的测定,得到了聚硅酸对 Fe^{3+} 具有吸附和螯合作用,而且这种作用要大于EDTA与 Fe^{3+} 之间所形成的配位键的作用。刘小军^[15]等采用该方法,也得到了相同的结论,另外B的引入使 Fe^{3+} 及其水解聚合产物与聚硅酸胶粒及 SO_4^{2-} 离子之间的作用加强,增大了 Fe^{3+} 反应量。

X射线衍射分析是鉴定絮凝剂中有无晶体物质存在的一种常用的方法。晶态物质在衍射图谱上确定的 2θ 角位置会产生一套特征衍射峰,非晶体物质则不产生敏锐的衍射峰,只是在 $2\theta=20^\circ$ 左右产生一个散漫的峰包。P.A. Moussas^[16]通过共聚法制备的聚硅酸硫酸铁(PFSiSc)的XRD图像(如图1)分析得到,PFSiSc中主要是非晶形结构,且随着Si密度的增长无定形结构增多,表明生成了新的物质而不是原物质的简单混合。杜杰^[17]用该方法测定了自制的含B、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 聚硅酸复合絮凝剂,由陈化前的晶体形态转化为了陈化后的非晶体形态,推测得到了聚硅酸对 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 有螯合和吸附作用,抑制了聚硅酸的胶凝,最终生成了多核多羟基配位络合物,使复合絮凝剂呈液态并较稳定。刘红等^[18]测定了聚硅硫酸钛(PTSS),证实了PTSS是各成分间相互作用形成的化合物,推测得到絮凝剂PTSS很可能是钛离子水解产物与聚硅酸共同作用形成的无定型聚合物,属大分子长程无序物相^[19]。

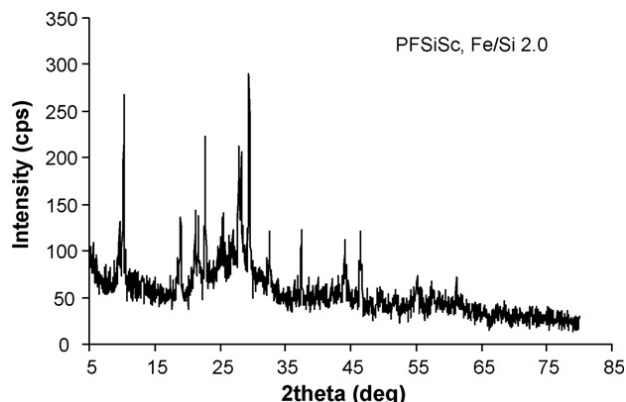


Figure 1. X-ray diffractometer scan of PFSiSc, Fe/Si = 2.0

图 1. PFSiSc 的 X 射线衍射图谱 (Fe/Si=2.0)

Ferron 逐时络合滴定法是鉴定铝、铁聚合物形态的重要手段, Ferron 试剂与 Al、Fe 不同形态的反应在动力学上有时间差异, 藉此特性用逐时扫描分光光度法作形态分布的定量鉴定。根据溶液中不同形态 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 与 Ferron 反应的速度差别, 可以把 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 分别分为三种类型, 即 Al(a)、Al(b)、Al(c) 和 Fe(a)、Fe(b)、Fe(c)。Al(a) 和 Fe(a) 是瞬间与 Ferron 试剂反应的, 包括自由离子及单核羟基络合物; Al(b) 和 Fe(b) 代表一系列多核羟基络合物或称低聚合度的无机高分子, 与 Ferron 试剂的反应比较缓慢而延续 30~120min 完成; Al(c) 和 Fe(c) 代表相应的高聚物, 其值为^[20]:

$$\text{Al(c)} = \text{Al(T)} - [\text{Al(a)} + \text{Al(b)}] \quad (1)$$

Al(T)——絮凝剂中铝总量;

$$\text{Fe(c)} = \text{Fe(T)} - [\text{Fe(a)} + \text{Fe(b)}] \quad (2)$$

Fe(T)——絮凝剂中铁总量。

N.D. Tzoupanosa^[21]用 Al-Ferron 逐时络合滴定法测定了聚硅氯化铝中铝的形态, 得到了硅的存在阻止了 Al(b) 和 Al_{13} 的形成, 随着 OH/Al 摩尔比的增加, Al(b) 也随着增加, 随着 Si 的增加, Al(c) 也增加, 这些证实了硅铝水解物的复杂性可能支持更大的聚合物的形成。赵奎霞等^[22]用该方法研究了 Al(b) 的形态变化特征, 得到相同的结论, 分析得到 Al(b) 形态含量上升是因为当碱化度增加时, 聚铝结构单元也相应增大, 由低聚形态向高聚形态逐渐发展, 羟基结构也由线性结构向面型、体型结构转化, 使得对羟基聚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, Al(b) 形态含量逐渐上升^[23,24]。宋永会等^[25]用该方法研究了聚硅硫酸铁 (PFSS) 中铁的形态, 得到铁主要以自由离子及单核羟基络合物存在, 过渡态的多核羟基络合铁很少; 随着熟化时间延长, 自由铁离子

及单核羟基络合铁逐渐向高聚合态铁转化, 其过程相当缓慢; 随着 $\text{Fe}^{3+}/\text{SiO}_2$ 摩尔比增大, 含相同浓度 SiO_2 的 PFSS 中铁向高聚合态转化的比例减少, 以上铁的形态分布及转化规律都与高酸度及聚硅酸的存在有关。

测定硅形态分布的 Si-Mo 逐时络合比色法是利用不同形态的氧化硅与钼酸铵反应速率的差异将硅形态分为和铝铁类似的 3 类^[26]: Si(a), Si(b), Si(c)。总硅 (Si(T)) 由样品浓度得到, 单体硅 (Si(a)) 是反应 6 分钟时读出的标准曲线数值, 低聚合度的硅 (Si(b)) 是反应达到平衡时的数值减去单体硅, 高聚物硅 (Si(c)) 则是总硅减去上述两种硅的总和。王东升^[27]通过试验得到硅铁的形态相关性, 三类氧化硅中, Si(a) 和 Si(b) 的特性比较类似, 较 Si(c) 具有更大的活性, 对形态分布有着更显著的影响, 但没有改变聚合铁体系中形态分布以 Fe(a) 与 Fe(c) 为主的特征; 在一定碱化度条件下, 随着 Si/Fe 的增加, 引入 Si(a) 和 Si(b) 导致 Fe(a) 与 Fe(b) 含量上升, 而 Fe(c) 含量显著下降, 引入 Si(c) 对其三类形态的含量变化影响不大。宋志伟^[28]同样得到了硅铁之间的相关性, 测定了高浓度复合型聚铁硅絮凝剂聚合硫酸铁硅和聚合硅酸铁中铁和硅的形态, 得到絮凝剂中有效成分 Si(b)+Fe(b) 含量随着 Si/Fe 的增加而逐渐增多, 但总的来说体系中硅形态以 Si(c) 为主, 铁形态以 Fe(a) 和 Fe(c) 为主。许韵华^[29]用该方法研究了酸性介质对硅酸聚合胶凝的影响, 随着熟化时间的延长, Si(a)、Si(b) 形态逐渐减少, 而 Si(c) 的形态越来越多, 酸性介质对硅酸的聚合有一定的阻抑作用, 相对于硫酸和盐酸, 乙酸的阻抑效果较好。

核磁共振波谱法是根据不同原子核在恰等于相邻两能级之差的电磁波照射下, 原子核吸收能量发生能级跃迁产生核磁共振信号, 得到核磁共振谱。²⁷Al 核磁共振 (NMR) 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检测手段, 可以定量测定羟基铝溶液中不同的铝化学形态信息^[30], 往往和 Ferron 逐时络合滴定法进行综合分析研究。Panyue Zhang^[31]测定了稳定聚合氯化铝 (PACs) 在不同 OH/Al 摩尔比下得到的核磁共振波谱, 随着 OH/Al 摩尔比的增加, Al_{13} 的密度增加; 还测定了聚合硅酸铝 (PASiCs) 的核磁共振波谱, 随着 Si/Al 摩尔比的增加, Al_{13} 的密度减少。周维芝^[32]通过对比得到, ²⁷Al-NMR 法与 Ferron 法测得的数据基本吻合。

3.2 化学键的推断

无机高分子絮凝剂中化学键的推断常采用的是傅

里叶红外光谱和紫外吸收的方法。傅里叶红外光谱是反映红外射线与物质相互作用的谱图,紫外吸收是分子中某些价电子吸收了一定波长的电磁波,由低能级跃进到高能级而产生的一种光谱,都能反应絮凝剂的组成,从而推断其化学反应机理。

傅里叶红外光谱的应用在絮凝剂的测定中更加普遍,运用该方法可以推断是否有新化学键甚至新化合物的生成,从而进一步确定絮凝剂的絮凝作用原理。Yubin Zeng^[33]用其测定了聚合硅酸硫酸锌絮凝剂(如图2),分析得到有Si-O和Si-OH-Zn键的存在,从而表明形成了锌-硅化合物,并且随着pH的增大, Si-OH-Zn增多,分子量也随之增大。刘红^[34]采用该方法测定了聚硅硫酸铁,证实了该絮凝剂中有Si-O、Fe-O和Fe-O-Si键形成,并说明在聚硅酸存在时,部分铁离子及水解络合铁离子可以与共存的聚硅酸反应生成铁硅聚合物,且随着聚硅酸量的增多参与的铁就越多,从结构上证实了聚硅硫酸铁的形成。刘雄才^[35]则测定了镁铁复合絮凝剂,结果表明该絮凝剂中存在H-O-H、Fe-O-H、Fe-OH-Fe、Fe-O键,但不存在Mg-O、Mg-O-H化学键,说明Mg²⁺未参与聚合过程,在产品中以游离态存在。但通过与Ferron逐时络合比色试验的结合,得到引入Mg²⁺使Fe(b)含量在长时间可以维持在较高水平,增加了絮凝剂的稳定性。

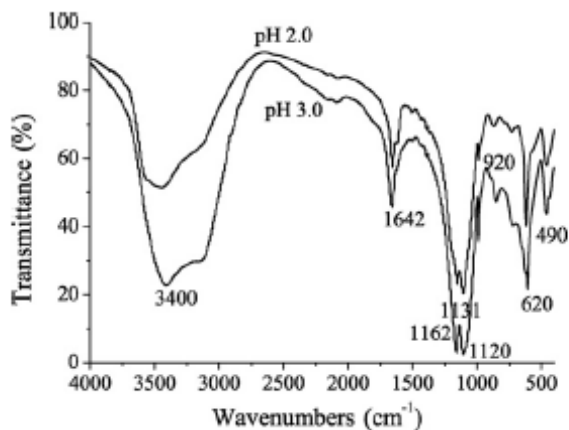


Figure2. FTIR spectra of PZSS sample at different initial pH values (pH 2.0; pH 3.0).

图2. 不同pH值的聚合硅酸硫酸锌红外图谱

紫外分光光度法可以测定絮凝剂中所含物质、化学键,并可以通过改变参数,对比得到各种化学键之间的相互作用。宋志伟^[28]测定了复合型聚铁硅的紫外吸收,分析得到在聚铁硅絮凝剂中主要以Fe(OH)₂⁺、

Fe₂(OH)₂⁴⁺等二聚体为主,且含量基本不受Si/Fe比的影响,而且聚合物中还有三聚体或其他聚合形态的存在,但并不确实是什么物质,且含量随着Si/Fe比的增加而降低。付英^[36]用该方法测定了聚硅酸铁(PSF)混凝剂随反应时间和Si/Fe摩尔比的不同而不同的紫外吸收,得到PSF是硅铁反应的共聚物质,不是原料的简单复配。不同的Si/Fe比导致PSF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,还得到了Fe-O-Fe键的稳定性比Si-O-Fe或Si-O-Si键差。

3.3 形貌的研究

无机高分子絮凝剂由于聚硅酸和金属阳离子之间的聚合及一系列反应,随着各种反应参数的不同,形貌有着显著的变化,进而影响絮凝剂的絮凝性能。观察无机高分子絮凝剂形貌的常用方法有电子显微镜、透射电镜、扫描电镜,以及利用激光粒度分析仪对其粒度的测定,反映其分子几何形状的大小。

电子显微镜下可以清晰看到絮凝剂在不同参数下形貌及生长情况的变化。刘红^[34]用该方法讨论了铁硅摩尔比对聚硅硫酸铁形貌有较大的影响。聚硅硫酸铁的形貌为枝杈状聚集态,随着铁含量的增加,聚硅硫酸铁聚集态长度增加,且枝化形态变得复杂,随着硅含量的增加,分枝变粗,有利于聚硅硫酸铁在絮凝时形成更大的聚集态。他用该方法还研究了多种聚硅酸金属盐复合絮凝剂的形貌^[37],它们的形貌均为枝杈状聚集态且有分形特征,不同于聚硅酸的球形或椭圆形,且比聚铝、聚合铝铁的聚集态的枝杈变得更粗,枝杈密度更高,沿中心核分形密度有所不同。硼、铝、铁盐向聚硅酸的引入,改变了硅酸的聚合速度和聚合物的形貌,从而生成了新的聚合度更大的产物,提高了其絮凝架桥能力,硼的引入不改变絮凝剂原本的形貌,但能使聚集态长度增长,聚合度增大,结构更致密。

透射电镜可以直接观察到絮凝剂的形态结构变化,以便为研究其作用机理提供一些直观的信息,这也是一种普遍常用的方法。刘小军^[38]用其观察了聚硅酸和含硼聚硅酸的形貌,得到聚硅酸呈球形或椭圆形,颗粒大小较均匀,粒径在1.1μm~1.7μm,而含硼聚硅酸虽然有相似的形状,但颗粒明显增大,粒径在

2.4 μm ~4.9 μm 之间, 表明硼的引入导致了新的更大的聚合形态的产生。康思琦^[14]用其得到含硼聚硅酸铁的“海带”状结构较聚硅酸铁的“虾节”状结构更为稳定, 加强了其吸附桥联和网捕能力。高宝玉^[39]用其研究了聚硅酸硫酸铁 (PFSS) 的形态, 随着硅酸聚合时间的增长, PFSS 聚合度进一步增大, 从枝杈状变成了网状结构, 表明硅酸聚合时间的增长以及 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的加入加速了硅酸的聚合, 提高了 PFSS 的聚合度; 同样还得到, 在 SiO_2/Fe 摩尔比大于 1.0 时, PFSS 大部分呈网状结构, 但小于 1.0 时, 则是长链枝杈聚集态, 表明聚硅酸和铁离子及铁的水解产物产生了相互作用, 当加入的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 量达到一定程度后, 可产生新的聚合形态的 PFSS; 随着熟化时间的增长, 枝杈形状变得非常清楚, 且枝杈状聚集体随着熟化时间的增长而明显变大, 说明 PFSS 的聚合度随着熟化时间的增长而变大。

扫描电镜可以直观的看到絮凝剂的表面结构, 进一步推断絮凝剂的一些性能, 从而在絮凝剂的表征中得到了大量广泛的应用。刘红^[40]用其对比了聚硅酸、硼砂和含硼聚硅酸的形貌, 得到含硼聚硅酸的形貌与聚硅酸相似, 但尺寸明显增大, 推断得到缩合为链状或环状的多硅酸及多硼酸的过程中既可以自身脱水缩聚, 也可能相互之间脱水缩聚生成 Si-O-B 共价键, 最终连接成三维网状结构, 同时 B 的缺电子结构还可能与氧配位形成 Si-OH...B 键。由于配位体的增多和键合作用, 造成聚硅酸颗粒的质量增大, 而形态形貌并无根本性变化。他还对比了铝、铁聚硅酸絮凝剂, 最终得到聚硅酸金属盐复合絮凝剂是多种组分间通过缩聚、配位键等作用形成的比较均匀的聚合物, 硼、铝、铁元素能改变聚硅酸的形貌, 提高其稳定性, 且形成了具有多种价键结构的三维网状大分子聚合体, 有利于复合絮凝剂发挥吸附架桥和卷扫的作用。刘和清^[41]用透射电镜和扫描电镜结合观察了聚硅酸锌絮凝剂, 在 $\text{Zn}^{2+}/\text{SiO}_2$ 摩尔比为 2.0 时扫描电镜得到聚硅酸锌絮凝剂呈现链网状、层状结构, 产生了良好的絮凝吸附特性以及大分子的桥联卷扫作用。还观察了聚硅酸铝絮凝剂, 显示出颗粒结构是一种向三维空间方向伸展的立体网格构造, 对比得到 Zn^{2+} 易于聚硅酸聚合成链网状、层状结构, 而 Al^{3+} 则形成链状、球形结构。他还对比了 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 三种阴离子对聚硅酸锌结构的影响, Cl^- 离子的絮凝剂具有向上伸展的片状、柱状结构模式, 含 SO_4^{2-} 离子的絮凝剂为平铺伸展的层网状结构模式, 而 PO_4^{3-} 离子的絮凝剂则为球形离子结构

模式。最终推断出, 从絮凝效果看, 含 SO_4^{2-} 的聚硅酸锌絮凝剂优于 Cl^- 和 PO_4^{3-} 的絮凝剂, 稳定性而言, 含 Cl^- 的聚硅酸锌具有较高的储存稳定性。

激光粒度分析仪可以在对样品无扰的情况下直接测定絮凝剂微观颗粒尺寸, 虽然对于宽分布分散体系的分辨率较低是其缺陷之一, 但各种实验证明, 它还是一种反应粒度分布的可靠的试验方法。王东升^[42]研究了光子相关光谱 (PCS) 在聚合氯化铁和聚合氯化铝中的应用, 得到聚合氯化铁体系呈单一的集中分布, 平均有效直径在 5-11nm 左右, 聚合氯化铝为双峰分布, 熟化后样品为 2-5nm 的小颗粒与数十 nm 以上分布较宽的聚集体。付英^[36]用该方法测定了聚硅酸铁的粒度分布, 随着时间的延长, 聚硅酸铁 (Si/Fe 摩尔比为 0.5) 粒径分布由大变小, 再变大, 从而得出部分键的断裂后再进行稳定键的重组; 而对于 Si/Fe 摩尔比为 3.0 的聚硅酸铁, 随反应时间的增加粒径分布变化很小, 分布区间逐渐向大分子移动, 说明 Fe 与聚硅酸反应比较缓慢, 没有出现断键、键重组的情况。

3.4 分子量的测定

絮凝剂分子量的大小以及变化情况在一定程度上可以反应絮凝剂的絮凝性能和稳定性, 同时可以结合其他化学键的推断来得到絮凝剂的分子式以及分子结构, 但由于絮凝剂本身的一些特征, 导致要得到其准确的分子量比较困难, 因此对其分子量的测定比较少。高宝玉^[43]采用中国科学院生态环境研究中心生产的超滤器和超滤膜测定了聚硅氯化铝 (PASC) 和聚合氯化铝 (PAC) 的分子量, 反映了聚合溶液中水解聚合物的相对分子量。分析得到 PASC 的分子量大于 PAC 的表观分子量, 共聚法制备的 PASC 的表观分子量更大, 其中聚硅酸的含量越高, 表观分子量更大。王志轩^[44]用粘度法分析了水解度和熟化时间对聚硅酸硫酸铝铁 (PSAFS) 分子量的影响, 分析得到, 水解度在 0.8 时 PSAFS 分子量随着熟化时间的波动较小, 具有较好的稳定性。还通过絮凝剂的应用对比得到, 分子量的增大使絮凝剂对水体中的悬浮颗粒的卷扫作用增大, 从而导致絮凝性能的提高。

3.5 分析讨论

絮凝剂的表征, 还停留在一个整体模糊的阶段。化合物的鉴定中, EDTA 络合滴定法只是得到絮凝剂中 Fe^{3+} 的特性, X 射线法只能证明生成了新的非晶体物质, 但并没有得到具体的化合物以及化合物的性质。

核磁共振波谱法、Ferron 逐时络合比色法和 Si-Mo 逐时比色法即使得到了铝、铁、硅存在的三种形态, 但也没有得到与其他物质的具体结合方式, 以及在制备和絮凝过程中的具体形态变化及化学作用。化学键的推断中, 都只是推断得到了絮凝剂中可能存在某些化学键, 以及少部分化学键之间的影响, 但化学键之间具体的成键方式以及对絮凝效果的影响, 却没有得到解答。形貌的研究还没有和分子量的测定联系起来, 分子量的测定还得不到具体一个分子的量, 只是平均分子量, 为分子式以及化学键的组成的推断造成了一定的困难。总之, 现阶段絮凝剂的表征, 还没有精确到分子级的测定, 缺乏系统而深入的研究, 阻碍了无机高分子絮凝剂向更高阶段发展。

4 结束语

絮凝剂的表征方法很多, 但深度探讨和系统分析还不够, 对絮凝剂的全面了解还需要进一步的研究。今后絮凝剂的表征发展趋势应主要集中在以下方面:

(1) 化合物的鉴定, 应得到具体的化合物以及各种化合物在絮凝过程中的絮凝行为的体现, 明确化合物的絮凝性能和具体的配方来增加高效能的化合物;

(2) 化学键的推断, 应得到絮凝剂中包含的具体化学键以及各化学键的成键方式, 明确具体化学键对提高絮凝性能的机理;

(3) 形貌的研究和分子量的测定精确到一个具体的絮凝剂分子, 再结合化合物的鉴定和化学键的推断, 进而得出絮凝剂分子具体的分子式, 进一步研究絮凝剂分子在絮凝过程中的絮凝机理, 推动高效絮凝剂的制备和絮凝工艺参数的改进, 提高絮凝性能。

References (参考文献)

[1] Marilena T.Radoiu, Diana I.Martin, Ioan Calinescu, Horia Iovu, Preparation of Polyelectrolytes for Wastewater Treatment[J], *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 106(1), P27-37.

[2] Anastasios I Zouboulis, Georgios Traskas, Comparable Evaluation of Various Commercially Available Aluminium-based Coagulants for the Treatment of Surface Water and for the Post-treatment of Urban Wastewater[J], *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2005, 80(10), P1136-1147.

[3] X.Ntampou, A.I.Zouboulis, P. Samaras, Appropriate Combination of Physico-chemical Methods (Coagulation/Flocculation And Ozonation) for the Efficient Treatment of Landfill Leachates[J], *Chemosphere*, 2006, 62(5), P722-730.

[4] Zongping Wang, Zhe Zhang, Yuejuan Lin, Nansheng Deng, Tao Tao, Kui Zhuo, Landfill Leachate Treatment by a Coagulation Photooxidation Process[J], *Journal of Hazardous Materials*, 2002, 95(1-2), P153-159.

[5] Spinelli S, Influence of Polymerbases on the Synergistic Effects Obtained from Mixtures of Additives in the Petroleum Industry: Performance and Residue Formation[J], *Petrol Sci Eng.*, 2006, 11(9), P1-8.

[6] Wen Po Cheng, Hydrolysis Characteristic of Polyferric Sulfate Coagulant and Its Optimal Condition of Preparation[J], *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, 182(1-3), P57-63.

[7] John Gregory, Jinming Duan, Hydrolyzing metal salts as coagulants, *Pure Appl. Chem.*, 2001,73(12), P2017-2026.

[8] Defang Zeng, Juanjuan Wu, John F. Kennedy, Application of a Chitosan Flocculant to Water Treatment[J], *Carbohydrate Polymers*, 2008, 71(1), P135-139.

[9] Dongsheng Wang, Hongxiao Tang, Modified Inorganic Polymer Flocculant-PFSi: Its Preparation, Characterisation and Coagulation Behaviour[J], *Water Research*, 2001, 35(14), P3418-3428.

[10] K.Hashimoto, T. Hasegawa, T. Onitsuka, K.Goto, N.Tambo, Inorganic Polymer Coagulants of Metal-polysilicate Complex, *Water Supply*, 1991(9), P565-570.

[11] A.I.Zouboulis, P.A.Moussas, Polyferric Silicate Sulphate (PFSiS): Preparation, Characterisation and Coagulation Behaviour[J], *Desalination*, 2008, 224, P307-316.

[12] Tang Hongxia, Trend in the Development of Composite Inorganic Polymer Flocculants[J], *China Water & Wastewater*, 1999,15(2),P1-4 (Ch).
汤鸿霄, 无机高分子复合絮凝剂的研制趋向[J], 中国给水排水, 1999, 15 (2), P1-4.

[13] State Environmental Protection Administration, Monitoring and analysis method of water and waster water (editor 4)[M]. Beijing:China Environmental Science Press, 2002. 368-370 (Ch).
国家环境保护总局, 水和废水监测分析方法(第四版)[M], 中国环境科学出版社, 2002, P368-370.

[14] Kang Siqi, Ma Xiaou, Liu Xiaojun, Tian Yiling, Structural Analysis of the New Type Coagulant Polymeric Ferric Silicate-sulfate Containing Boron[J], *Fine Chemicals*, 2000, 17(8),P459-462 (Ch).
康思琦, 马晓鸥, 刘小军, 田宜灵, 新型混凝剂含硼聚硅硫酸铁的结构分析[J], 精细化工, 2000, 17(8), P459-462.

[15] Liu Xiaojun, Tian Yiling, Ma Xiaou, Kang Siqi, Yu Zunhong, Components' Interactions of Coagulant Polymeric Ferric Silicate-sulfate Containing Boron[J], *Journal of East China University of Science and Technlogy*, 2001, 27(6), P661-665 (Ch).
刘小军, 田宜灵, 马晓鸥, 康思琦, 于遵宏, 含硼聚硅硫酸铁混凝剂成分间的相互作用[J], 华东理工大学学报, 2001, 27(6), P661-665.

[16] P.A.Moussas, A.I.Zouboulis, A Study on the Properties and Coagulation Behaviour of Modified Inorganic Polymeric Coagulant-Polyferric Silicate Sulphate (PFSiS) [J], *Separation and Purification Technology*, 2008, 63, P475-483.

[17] Du Jie, Zhang Cheng, Mechanism of Flocculation and Structure of Polysilicate Composite Flocculants[J], *Water Technology*, 2008, 2(4), P11-23 (Ch).
杜杰, 张诚, 聚硅酸复合絮凝剂的结构和絮凝机理研究[J], 供水技术, 2008, 2(4), P11-23.

[18] Liu Hong, Liang Jing, Yu Wei, Xiang XiaoDong, Study of Molecular Structure of Flocculant PTSS[J], *Research of Environmental Sciences*, 2008, 24(5), P6-9 (Ch).
刘红, 梁晶, 余薇, 向晓东, 絮凝剂 PTSS 的分子结构研究[J], 环境科学研究, 2008, 21(5), P6-9.

[19] C.L.Yeh, H.J.Wang, W.H.Chen, A Comparative Study on Combustion Synthesis of Ti-Si Compounds[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 450, P200-207.

[20] Tian Baozhen, Tang Hongxiao, Determination of Polymeric Fe(III) Species by Ferron-complexation Timed Spectrophotometric Method[J], *Environmental Chemistry*, 1989, 8(4), P27-34 (Ch).
田宝珍, 汤鸿霄, Ferron 逐时络合比色法测定 Fe(III)溶液聚合物的形态[J], 环境化学, 1989, 8(4), P27-34.

[21] N.D.Tzoupanos, A.I.Zouboulis, C.A.Tsoleridis, A Systematic Study for the Characterization of a Novel Coagulant

- (Polyaluminium Silicate Chloride) [J], *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 342, P30-39.
- [22] Zhao Kuixia, Zhu Shuquan, Zhao Huazhang, Luan Zhaokun, Media Polymers Species Characteristics of Polyaluminum Silicate Chloride[J], *Journal of China University of Mining & Technology*, 2006, 35(1), P109-113 (Ch).
赵奎霞, 朱书全, 赵华章, 栾兆坤, 聚硅氯化铝絮凝剂的中聚合态特征[J], *中国矿业大学学报*, 2006, 35(1), P109-113.
- [23] PA KER D R. Identification and quantification of the "Al₁₃" tridecameric polycation using Ferron [J]. *Environmental Science & Technology*, 1992, 6 (5), P908-914.
- [24] Tang Hongxiao, Basic Studies of Inorganic Polymer Flocculants[J], *Environmental Chemistry*, 1990, 9(3), P1-12 (Ch).
汤鸿霄, 无机高分子絮凝剂的基础研究[J], *环境化学*, 1990, 9(3), P1-12.
- [25] Song Yonghui, Yue Qinyan, Gao Baoyu, Ferron time by time complexation colorimetry of studying the iron form in poly-ferric sil-sulfate[J], *Environmental Protection of Oil & Gas Fields*, 1997, 7(4), P4-7. (Ch).
宋永会, 岳钦艳, 高宝玉, Ferron 逐时络合比色法研究聚硅硫酸铁中铁的形态[J], *油气田环境保护*, 1997, 7(4), P4-7.
- [26] Wang Dongsheng, Tang Hongxiao, Preparation and Characterization of Three Kinds of Silica[J], *Environmental Chemistry*, 1997, 16(6), P515-521 (Ch).
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), P515-521.
- [27] Wang Dongsheng, Tang Hongxiao, Characterization of Speciation Distribution of IPF-PFSi[J], *Environmental science*, 2001, 22(1), P94-97 (Ch).
王东升, 汤鸿霄, 聚铁硅型复合无机高分子絮凝剂的形态分布特征[J], *环境科学*, 2001, 22(1), P94-97.
- [28] Song Zhiwei, Luan Zhaokun, Jia Zhiping, Study on the species distribution of PFSS and PSFS[J], *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2005, 6(8), P38-41, 81 (Ch).
宋志伟, 栾兆坤, 贾智萍, 高浓度复合型聚铁硅絮凝剂 PFSS 和 PSFS 的形态分布研究[J], *环境污染治理技术与设备*, 2005, 6(8), P38-41, 81.
- [29] Xu Yunhua, Yang Yuguo, Wang Yongsheng, Yin Chenglong, Effect of Acid on the Polymerization of Silicic Acid[J], *J. Wutian Univ. (Nat. Sci. Ed.)*, 2005, 51(2), P177-180 (Ch).
许韵华, 杨玉国, 王永生, 尹承龙, 酸性介质对硅酸聚合胶凝的影响[J], *武汉大学学报(理工版)*, 2005, 51(2), P177-180.
- [30] TANG Hongxiao. Inorganic polymer flocculants and their flocculation theory[M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2006, 23-25 (Ch).
汤鸿霄. 无机高分子絮凝理论与絮凝剂[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2006, 23-25.
- [31] Panyue Zhang, Hermann H.Hahn, Erhard Hoffmann, Guangming Zeng, Influence of Some Additives to Aluminium Species Distribution in Aluminium Coagulants[J], *Chemosphere*, 2004, 57, P1489-1494.
- [32] Zhou Weizhi, Gao Baoyu, Liu Lili, Yue qinyan, Wang Yan, Aluminum Hydrolysis and Al-Ferron Reaction Kinetics of Polyaluminum Silicate Chloride Indiluted Solutions[J], *Environmental Chemistry*, 2006, 25(4), P466-470 (Ch).
周维芝, 高宝玉, 刘莉莉, 岳钦艳, 王艳, 聚硅氯化铝的水解形态与 Al-Ferron 反应动力学[J], *环境化学*, 2006, 25(4), P466-470.
- [33] Yubin Zeng, Junboun Park, Characterization and Coagulation Performance of a Novel Inorganic Polymer Coagulant-Poly-Zinc-silicate-Sulfate[J], *Colloids and Surfaces A: Physicochem and Engineering Aspects*, 2009, 334, P147-154 (Ch).
- [34] Liu hong, Fang Yuemei, Liangjing, Shao Jun, Study of the Image and Coagulation Behavior of Polyferric Silicate Sulfate[J], *Chemistry & Bioengineering*, 2006, 23(5), P12-14 (Ch).
刘红, 方月梅, 梁晶, 邵俊, 复合絮凝剂聚硅硫酸铁的形貌结构及性能研究[J], *化学与生物工程*, 2006, 23(5), P12-14.
- [35] Liu Xiongcai, Zhang Yu, Zhou Jiti, Cao Tongchuan, Experimental Research on The Characterization and Application of Mg-Fe Composite Flocculant[J], *China Environmental Science*, 2009, 29(6), P646-650 (Ch).
刘雄才, 张玉, 周集体, 曹同川, 镁铁复合絮凝剂的表征及应用研究[J], *中国环境科学*, 2009, 29(6), P646-650.
- [36] Fu Ying, Yu Shuili, Yang Yuanjing, Lu Yan, Analysis of Reaction Process Between Si and Fe in Poly-Silicic-Ferric Sulfate (PSF) coagulant[J], *Environmental Science*, 2007, 28(3), P569-577 (Ch).
付英, 于水利, 杨园晶, 芦艳, 聚硅酸铁(PSF)混凝剂铁反应过程研究[J], *环境科学*, 2007, 28(3), P569-577.
- [37] Liu Hong, Fang Yuemei, Wang Guanghui, Xiang Huimin, Study of Images of Polysilicate-Metals Composite Flocculants by Electron Microscope[J], *Environmental Chemistry*, 2006, 25(1), P45-49 (Ch).
刘红, 方月梅, 王光辉, 向慧敏, 电子显微镜分析聚硅酸金属盐复合絮凝剂的形貌[J], *环境化学*, 2006, 25(1), P45-49.
- [38] Liu Xiaojun, Tian Yiling, Ma Xiaou, Kang Siqi, Yu Zunhong, Effect of Introducing Boron on the Stability of Polysilicic Acid[J], *Chemical Industry and Engineering*, 2001, 18(6), P345-348, 357 (Ch).
刘小军, 田宜灵, 马晓鸥, 康思琦, 于遵宏, 硼的引入对聚硅酸稳定性的影响[J], *化学工业与工程*, 2001, 18(6), P345-348, 357.
- [39] Gao Baoyu, Yue Qinyan, Song Yonghui, Electron Microscopic Observation on the Morphology of Coagulant Polymeric Ferric Silicate-Sulfate[J], *Environmental Chemistry*, 1998, 17(2), P170-173 (Ch).
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), P170-173.
- [40] Liu Hong, Liang Jing, Fang Yuemei, Shao Jun, Images of Polysilicate-metals Composite Flocculants[J], *Environmental Science and Technology*, 2006, 29(3), P28-30 (Ch).
刘红, 梁晶, 方月梅, 邵俊, 聚硅酸金属盐复合絮凝剂的形貌研究[J], *环境科学与技术*, 2006, 29(3), P28-30.
- [41] Liu Heqing, Wang Fengzhen, Yuan Tianyou, Tan Chengde, Wei Wanxing, Electron Microscope's Features and Flocculation Effect of PSAZ Flocculants[J], *Environmental Chemistry*, 2001, 20(2), P179-184 (Ch).
刘和清, 江凤珍, 袁天佑, 谭承德, 韦万兴, 聚硅酸锌絮凝剂的电镜特征和絮凝效果[J], *环境化学*, 2001, 20(2), P179-184.
- [42] Wang Dongsheng, Tang Hongxiao, Cao fucang, The Particle Size Speciation for Inorganic Polymer Flocculants by Photon Correlation Spectroscopy(PCS)[J], *Environmental Chemistry*, 1997, 16(5), P442-448 (Ch).
王东升, 汤鸿霄, 曹福苍, 光子相关光谱(PCS)在无机高分子絮凝剂形态表征中的应用[J], *环境化学*, 1997, 16(5), P442-448.
- [43] Gao Baoyu, Wang Zhansheng, Tang Hongxiao, The Particle Size and the Molecular Weight Distribution of Flocculant Polyaluminum Silicate Chloride(PASC)[J], *China Environmental Science*, 1999, 19(4), P297-300 (Ch).
高宝玉, 王占生, 汤鸿霄, 聚硅氯化铝(PASC)絮凝剂的颗粒大小及分子量分布[J], *中国环境科学*, 1999, 19(4), P297-300.
- [44] Wang Zhixuan, ZhaoHuiming, Flocculation Properties and Characterization of Polysilicic Acid-ferric and Aluminium Sulfate(PSAFS)[J], *China High Technology Enterprises*, 2008, (11), P104, 108 (Ch).
王志轩, 赵会明, 聚硅酸硫酸铝铁(PSAFS)的絮凝性能与表征[J], *中国高新技术企业*, 2008, (11), P104, 108.