

# 聚硅离子与聚铝离子在稳定胶体中的相互作用

唐永星 杨 琨\* 吴绍情\*\* 毕先钧\*\*

(昆明理工大学环境化学系, 昆明, 650093)

## 摘 要

稳定胶体态的硫硅聚铝和氟硅聚铝是性能优良的絮凝剂, 体系中含有聚硅离子和聚铝离子. 红外光谱测试固有的 Si—O 特征峰随聚铝离子的引入逐渐衰减, 变成较宽的带, 聚硅离子与聚铝离子间存在着一种非离子性的键合作用, 电镜摄像观察证实了这一结论.

**关键词:** 聚硅离子, 聚铝离子, 非离子键合.

将聚硅酸分别加入到碱式硫酸铝、碱式氯化铝中能制得 PASS 和 PASC, 在这类体系中聚铝离子与聚硅离子间发生电性作用, 形成胶体态的分散体系, 它的脱稳倾向超过单独的聚铝离子和聚硅离子, 具有优异的絮凝性<sup>[1]</sup>, 因此, 获得这种稳定胶体分散体系的研究, 一直受到人们的特别重视.

90 年代高宝玉等人<sup>[2]</sup>对 PASS 体系进行了  $\zeta$  电位、Si<sup>27</sup> NMR 谱的测定和电镜摄像, 观察到体系的某些结构信息, 但由于制备方法中缺乏必要的结构控制, 体系的稳定性有其局限性. 本文考察了体系稳定性的各种因素, 并比较了加拿大铝土公司的 PASS, 制得了一种较为稳定的体系, 放置两个月后在保持絮凝活性的情况下进行红外光谱测试和电镜摄像观察, 证明聚硅离子与聚铝离子间存在着一种非离子性的键合作用.

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器和药品

PE580B 红外光谱仪, H-600(日立)电镜, 电动搅拌器.

2.2 模数水玻璃, 硫酸铝, 三氯化铝, 聚硅酸(自制), 活性 Al(OH)<sub>3</sub>(自制).

### 1.2 硫硅聚铝的制备方法<sup>[3]</sup>

用新制的 Al(OH)<sub>3</sub> 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 为 1.5 的比例加入酸性聚硅酸, 搅拌得一泛白色荧光的半透

\* 华南理工大学化学工程系, \*\* 云南师范大学化学系.

明胶体, 放置两个月后测定.

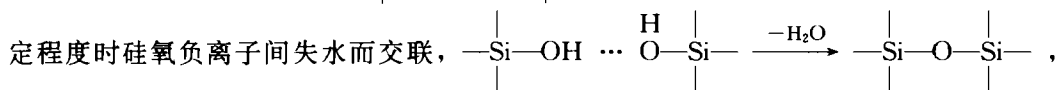
### 1.3 氯硅聚铝的制备方法

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 的比例加入酸性聚硅酸, 搅拌得一泛淡黄色荧光的半透明胶体, 放置两个月后测定.

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析<sup>[4-6]</sup>

水玻璃中硅氧基团是以共价键结合, 而硅氧负离子与金属正离子是以离子键结合, 其水溶液中存在硅氧负离子和金属正离子两种基本离子. 聚硅酸中的硅氧基团中硅氧间以共价结合, 硅氧基团较大, 而 H 与硅氧基团间则以极性键结合, 其水溶液亦能电离成  $\text{H}^+$  和硅氧负离子, 同时也存在  $\begin{array}{c} | \\ \text{—Si—OH} \\ | \end{array}$ ,  $\begin{array}{c} | \\ \text{—Si—OH} \\ | \end{array}$  之间极易产生氢键, 氢键发展到一



定程度时硅氧负离子间失水而交联, 这种交联可以成链、成环、成网, 一般的说环内、链内和网内的硅氧基团的红外活性差, 链外、环外和网外的硅氧基团则有红外活性. 因此, 聚硅酸中单离的 Si—O 键的特征将变得很弱, 而整体性的对称伸缩振动和环振动较为明显, 如图 1 所示. A 线是 2.2 模数水玻璃在  $200\text{—}1600\text{cm}^{-1}$  的红外光谱图, 在  $1050\text{cm}^{-1}$  处有 Si—O 键吸收峰,  $600\text{—}800\text{cm}^{-1}$  属硅氧四面体共氧交联物的对称伸缩振动, 表现为 Si—O—Si 及 O—Si—O 的吸收. B 线是聚硅酸的红外光谱图,  $1050\text{cm}^{-1}$  的特征消失, 而  $600\text{—}800\text{cm}^{-1}$  的对称伸缩吸收变强.

按氯硅聚铝的制备方法把聚硅酸加入到碱式氯化铝中, 制得氯硅聚铝, 以及按硫硅聚铝的制备方法制得硫硅聚铝, 放置两个月后仍具有好的絮凝性, 它们的红外光谱图如图 2 所示, C 线是氯硅聚铝谱线, D 线是硫硅聚铝谱线. C 线和 D 线在  $600\text{—}1100\text{cm}^{-1}$  段间成一平缓曲线, 将多羟聚铝离子引入到聚硅酸中, 使  $600\text{—}800\text{cm}^{-1}$  谱带变得很弱, 归属于 Si—O—Al, O—Al—O 的振动, 即硅氧四面体与铝氧四面体的共氧交联物的伸缩振动, 而 D 线中的  $\text{SO}_4^{2-}$  的吸收峰明显,  $\text{SO}_4^{2-}$  对聚硅离子和聚铝离子表现为离子性键合, 在胶体中具有自由的特征峰, 而聚硅离子与聚铝离子间存在的作用使它们各自在胶体中的自由度降低, 表现出一种非离子性的键合.

### 2.2 电镜摄像分析

电镜样品是将液体状的聚硅酸, PASS, PASC 滴在支撑膜上干燥, 然后在电镜中观察摄像, 如图 3. 图 3a 为聚硅酸的 20000 倍电镜下摄像, 聚硅离子间有交联, 成弯曲的交联键, 链较少成封闭的孔隙, 成一种敞开式的洞孔. 图 3b 为硫硅聚铝的 20000 倍电镜下摄像, 由于聚铝离子的引入, 敞开式的洞孔封闭, 成一种笼状的结构, 这与分子筛的初期笼状形状相类似. 图 3c 为氯硅聚铝的 20000 倍电镜下的摄像, 它与硫硅聚铝不同的是体系中无  $\text{SO}_4^{2-}$ , 而存在  $\text{Cl}^-$ .

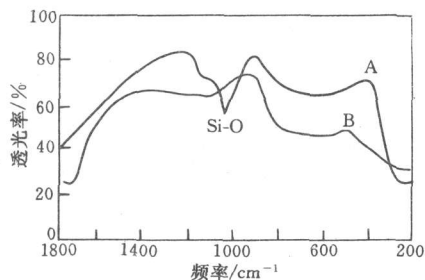


图 1 水玻璃、聚硅酸的红外光谱图

Fig. 1 Infrared spectrum of water glass and polysilicic acid

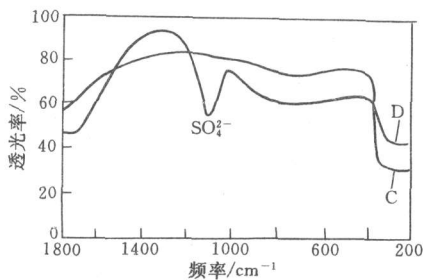


图 2 硫硅聚铝、氯硅聚铝的红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectrum of PASS and PASC

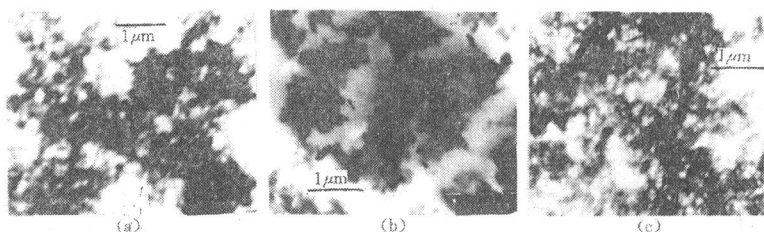


图 3 聚硅酸 (a), PASS (b), PASC (c) 的电镜照片

Fig. 3 TEM photographs of polysilicic acid, PASS and PASC

本文对这两种体系的红外光谱研究已确定酸根离子对聚铝离子、聚硅离子以及聚硅铝离子具有不同的配位性, 因此, 在氯硅聚铝的电镜摄像照片中聚铝离子对聚硅离子的交联程度变弱, 起分散均化的作用, 也能生成封闭的孔隙和笼状, 但是较小而分布均匀, 这一结构特征的研究揭示了 PASC 比 PASS 易获得聚合度较大、稳定性较好的本质原因。

### 3 结论

(1) PASC, PASS 稳定体系中的聚铝离子与聚硅离子间存在着非离子性的键合作用, 这种键合作用得到有效控制。

(2) 非稳定的 PASC, PASS 中聚铝离子与聚硅离子间的非离子性键合作用强, 交联成三维从而絮凝性消失。

(3) 酸根阴离子在体系中对稳定性具有不同的影响。

### 参 考 文 献

- [1] 吴绍情等, 聚铝及其絮凝性. 工业水处理, 1994, 12 (3) : 1—3
- [2] 高宝玉等, 铝离子与聚硅酸的相互作用. 环境化学, 1993, 12 (4) : 268—272
- [3] Iler R K, The Chemistry of Silica. John Wiley & Sons. Inc., 1979, p312—439

- [4] 索罗曼 P H 著, 王绪明译, 红外光谱分析 100 例. 科学出版社, 1984, p43—45
- [5] 中本一雄著, 黄德如译, 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱. 化学工业出版社, 1986
- [6] 日本公开特许 (1990) 90, 149, 414  
日本公开特许 (1990) 90, 141, 433

1995 年 11 月 5 日收到.

## INTERACTION BETWEEN POLYSILICIC ION AND POLYALUMINOUS ION IN STABLE COLLOIDAL SOLUBLE SYSTEM

*Tang Yongxing    Yang Kun    Wu Shaoqing    Bi Xianjun*

(Department of Environmental Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, 650093)

### ABSTRACT

Stable colloidal Soluble forms of PASS and PASC are floccutants with perfect functions. The system is composed of polysilicic ions and polyaluminous ions with the participation of polyaluminous ions, the Si—O specific line which is inherent in the examination of infrared spectrum is gradually reducing and becoming a broad belt, the non-ion bond reactions between polysilicic ion and polyaluminous ion is proved by observation with electron microscopy.

**Keywords:** polysilicic ion, polyaluminous ion, non-ion bond.