

聚硅酸锌絮凝剂的电镜特征和絮凝效果¹⁾

刘和清 汪凤珍 袁天佑 谭承德 韦万兴

(广西大学化学化工学院, 南宁, 530004)

摘 要

利用透射电子显微镜(TEM)和扫描电子显微镜(SEM)观察了聚硅酸锌(PSAZ)絮凝剂的凝胶颗粒结构,考察了不同浓度的锌离子与二氧化硅含量以及不同阴离子组成对聚硅酸锌絮凝剂凝胶结构的影响.对比了锌离子和铝离子形成聚硅酸盐絮凝剂的结构特征.同时比较了聚硅酸锌絮凝剂和铝系列絮凝剂的絮凝效果.

关键词: 聚硅酸锌, 聚硅酸铝, 凝胶结构, 电镜特征, 絮凝效果.

在聚硅酸溶液中加入适量的 Zn^{2+} 离子,获得一种新型的无机高分子絮凝剂^[1].该絮凝剂具有絮凝沉降快,澄清效果好,沉淀物含水率低,处理费用低等优点,可用作饮用水净水剂,甘蔗制糖澄清剂以及制革、淀粉、造纸、发电等工业废水的水处理剂.在 $\text{pH}=8-12$ 的范围内,絮凝效果优于传统的铝系、铁系两类絮凝剂,是一种发展潜力较大的环保新产品^[2-4].为了深入研究聚硅酸锌絮凝剂的作用机理,有必要研究聚硅酸锌絮凝剂的结构特征.

本文通过透射电镜和扫描电镜技术观察了聚硅酸锌(PSAZ)和聚硅酸铝(PSAA)的凝胶结构特征,探讨了不同金属离子与二氧化硅摩尔比以及不同阴离子对聚硅酸锌絮凝剂凝胶结构的影响.

1 实验部分

(1) 仪器 日本 TEM-1200EX/S 型带扫描装置的透射电子显微镜.晶格分辨率 0.14nm,点分辨率 0.3nm,SA 选区放大 400 倍至 50 万倍,MAG 方式 1200 倍至 100 万倍,步进数 30.

(2) 絮凝剂 在模数为 3.0 的水玻璃中加入无机酸得到聚硅酸溶液,然后加入不同的锌盐、铝盐,制得一系列聚硅酸锌、聚硅酸铝絮凝剂.

(3) 测定 取制备好的放置一周以上的聚硅酸锌(或聚硅酸铝)絮凝剂溶液,滴到带有支持膜的电镜铜网上,用滤纸吸去多余液体,干后放入透射电镜中观察,于 80kV,放大 5 万倍下进行拍照;或将样品干燥喷金制成扫描电镜样本,放入扫描电镜中观察,于 40kV,放大 1000 倍至 5000 倍下进行拍照.

1) 国家自然科学基金资助项目(批准号 29762002),广西省科委配套项目.

2 结果和讨论

2.1 聚硅酸、硫酸锌、硫酸铝的透射电镜特征

为了对比形成的聚硅酸锌、聚硅酸铝的电镜特征,首先对聚硅酸、硫酸锌、硫酸铝等溶液进行透射电镜观察,结果见图 1. 从透射电镜中可以看出,聚硅酸颗粒为明显的球形粒子构造,粒子的大小不等,图 1 (B) 中 $0.225\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 的颗粒半径明显大于图 1 (A) 中 $0.15\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 的颗粒半径,这说明 SiO_2 浓度增加,球形粒子聚集增大的趋势增强. 而单纯的硫酸锌溶液中的颗粒为不规则的几何构型,有一定的排列规则,颗粒半径明显大于硫酸铝溶液中的颗粒半径. 单纯硫酸铝溶液中的颗粒为明显的球形粒子或椭圆形粒子,可以区别出单体、二聚体或多聚体粒子构造.

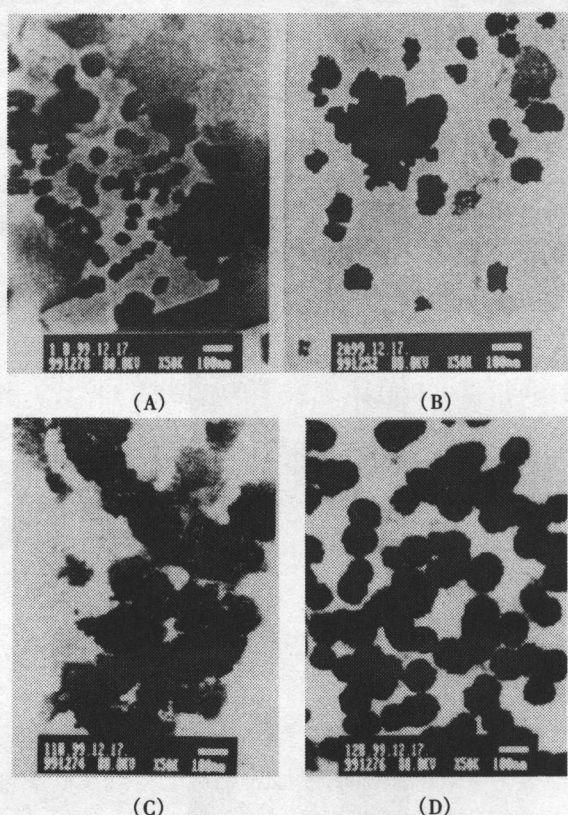


图 1 聚硅酸 (A、B)、硫酸锌 (C)、硫酸铝 (D) 的 TEM 照片

(A) $\text{SiO}_2 = 0.15\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, (B) $\text{SiO}_2 = 0.225\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, (C) $\text{Zn}^{2+} = 0.30\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, (D) $\text{Al}^{3+} = 0.30\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$

Fig. 1 TEM photographs of polysilicic acid, zinc sulfate and aluminium sulfate

2.2 聚硅酸锌絮凝剂的透射电镜特征和扫描电镜特征

在用 H_2SO_4 中和的聚硅酸溶液中,加入一定浓度的 ZnSO_4 溶液,配制成 Zn^{2+} 离子与 SiO_2 摩尔比分别为 0.5, 1.0, 2.0 的聚硅酸锌溶液,经透射电镜观察拍照得到 TEM 照片

如图 2. 对摩尔比为 2.0 的样品进行扫描电镜观察, 拍照得到 SEM 照片如图 3.

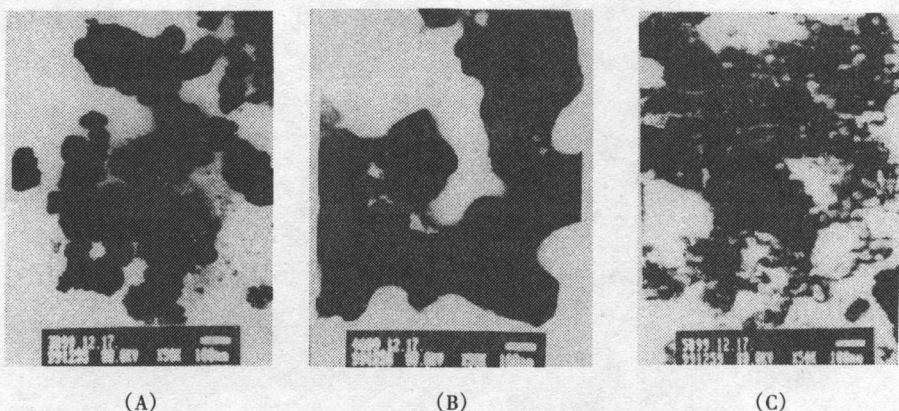


图 2 不同摩尔比的聚硅酸锌絮凝剂的 TEM 照片

(A) $\text{Zn}^{2+}/\text{SiO}_2 = 0.5$, (B) $\text{Zn}^{2+}/\text{SiO}_2 = 1.0$, (C) $\text{Zn}^{2+}/\text{SiO}_2 = 2.0$

Fig. 2 TEM photographs of zinc polysilicate (PSAZ) with different $\text{Zn}^{2+}/\text{SiO}_2$ molar ratios

从图 2 可以看到, 在聚硅酸溶液中加入 ZnSO_4 后, 溶液中的颗粒形状不同于聚硅酸和 ZnSO_4 溶液中的颗粒形状, 而是形成了两种颗粒混杂的链网状结构, 随着 $\text{Zn}^{2+}/\text{SiO}_2$ 摩尔比的增加, 形成链网状结构的倾向增大. 当 SiO_2 浓度较大, Zn^{2+} 离子浓度较小时, 倾向于形成聚硅酸球形粒子构造, 而当 Zn^{2+} 离子浓度较大, SiO_2 浓度较小时, 在一定范围内倾向于生成链网状结构.

图 3 的 SEM 照片显示 $\text{Zn}^{2+}/\text{SiO}_2$ 摩尔比为 2.0 时的聚硅酸锌絮凝剂呈现链网状、层状结构. 正是由于这种链网状结构特征, 使得聚硅酸锌絮凝剂在絮凝过程中产生良好的絮凝吸附特性以及大分子的桥联卷扫作用. 也是不同于铝系、铁系两类絮凝剂的重要结构特征.

2.3 聚硅酸铝絮凝剂的电镜特征

用 Al^{3+} 离子代替 Zn^{2+} 离子制备聚硅酸铝絮凝剂, 经透射电镜和扫描电镜观察如图 4 和图 5 所示. 由图 4 可以看出, 当 $\text{Al}^{3+}/\text{SiO}_2$ 摩尔比为 1.0 时, 溶液中主要分布大小不等的球形颗粒, Al^{3+} 离子和聚硅酸聚合的趋势不大, 明显地小于 Zn^{2+} 离子与聚硅酸聚合的程度 (见图 2B). 当 $\text{Al}^{3+}/\text{SiO}_2$ 摩尔比增大至 2.0 时, 溶液中的粒子相互粘连构成链状结构, 但聚合的程度并不明显. SEM 照片 (图 5) 显示出该溶液中的颗粒结构是一种向三维空间方向伸展的立体网格构造, 与聚硅酸锌的颗粒构造不同 (见图 3). 产生

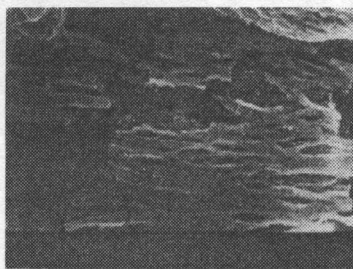


图 3 聚硅酸锌絮凝剂的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photographs of zinc polysilicate (PSAZ)

这种差别的原因主要是 Zn^{2+} 和 Al^{3+} 两种粒子所带电荷不同以及外电子层构型、半径不同, 两者虽然都可以 SP^3 杂化方式成键, 但 Zn^{2+} 离子外层为 18 电子构型, 半径大、电荷低, 而 Al^{3+} 离子为 8 电子构型, 半径小、电荷高, 因此, Zn^{2+} 易与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。

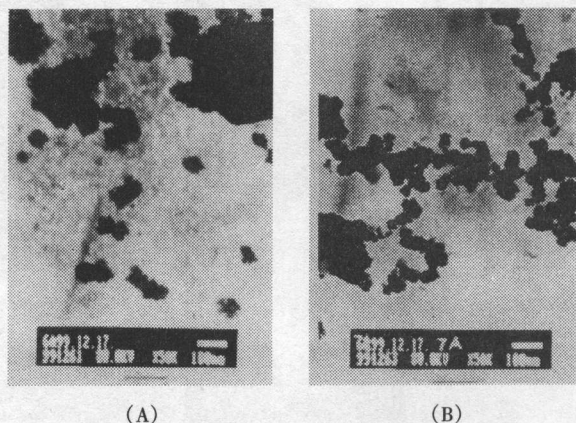


图 4 聚硅酸铝颗粒的 TEM 照片

(A) $\text{Al}^{3+}/\text{SiO}_2 = 1.0$, (B) $\text{Al}^{3+}/\text{SiO}_2 = 2.0$

Fig. 4 TEM photographs of aluminium polysilicate

2.4 不同阴离子对聚硅酸锌结构的影响

用不同的无机酸 (HCl , H_2SiO_4 , H_3PO_4) 制备聚硅酸然后加入相应的锌盐 [ZnCl_2 , ZnSO_4 , $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$] 得到含不同阴离子的聚硅酸锌絮凝剂。经透射电镜和扫描电镜观察、拍照获 TEM, SEM 照片如图 6 所示 (注: 含 SO_4^{2-} 离子的絮凝剂的 TEM, SEM 照片如图 2, 3 所示)。

由透射电镜看到, 含 Cl^- 离子和 SO_4^{2-} 离子的聚硅酸锌絮凝剂具有链网状结构, 而含 PO_4^{3-} 离子的聚硅酸锌絮凝剂仅含有链式结构, 不具有网状结构。而由扫描电镜看到, 含 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-} 离子的絮凝剂则为明显的平铺伸展的层网状结构模式, 而含 PO_4^{3-} 离子的絮凝剂则为球形粒子结构模式。实验和照片说明, 在含不同阴离子的聚硅酸溶液中, 阴离子的组成对聚硅酸锌絮凝剂的结构特征有显著影响。负电荷较低的 Cl^- 和 SO_4^{2-} 离子有利于聚硅酸与 Zn^{2+} 离子聚合成链网状层状结构, 而负电荷较高的 PO_4^{3-} 离子同 Zn^{2+} 离子有强烈的螯合配位作用, 其配位能力大于聚硅酸, 因而不利于聚硅酸同 Zn^{2+} 离子的聚合, 使大部份聚硅酸仍表现为球形颗粒。从絮凝效果来看, 含 SO_4^{2-} 的聚硅酸锌絮凝剂优于 Cl^- 离子和 PO_4^{3-} 离子的絮凝剂。就稳定性而言, 含 Cl^- 离

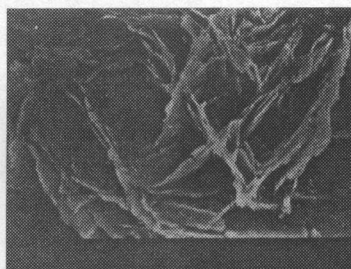


图 5 聚硅酸铝颗粒的 SEM 照片

$\text{Al}^{3+}/\text{SiO}_2 = 2.0$

Fig. 5 SEM photograph of aluminium polysilicate

子的聚硅酸锌絮凝剂具有较高的储存稳定性。这是因为 Cl^- 离子对 Zn^{2+} 离子具有配位效应, 减缓了聚硅酸与 Zn^{2+} 离子的聚合速度。

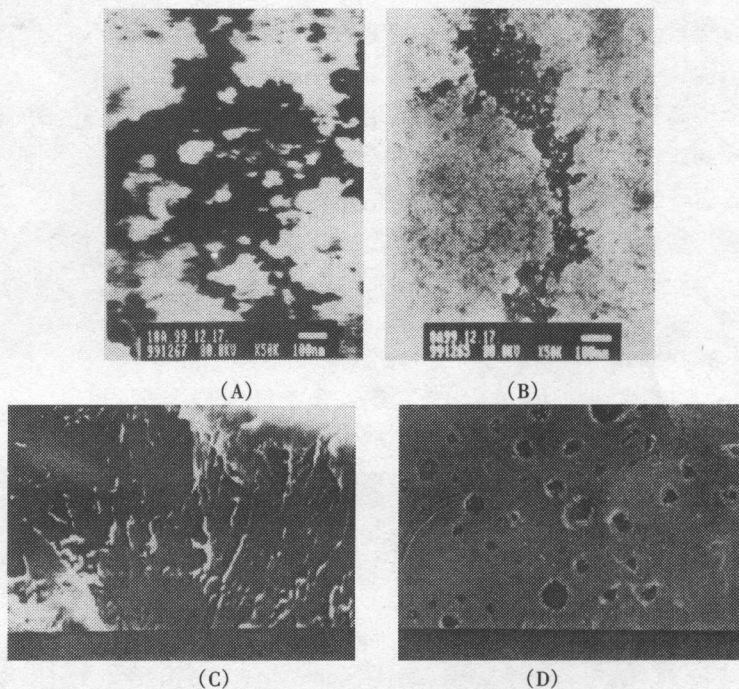


图 6 聚硅酸锌絮凝剂的 TEM 和 SEM 照片
(A), (B): 含 Cr 离子; (C), (D): 含 PO_4^{3-} 离子

Fig. 6 TEM and SEM photographs of zinc polysilicate

2.5 聚硅酸锌絮凝剂与铝系列絮凝剂絮凝效果对比

配制浊度为 $400\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 的浑浊水样, 分别用聚硅酸锌絮凝剂 (PSAZ)、聚硅酸铝絮凝剂 (PSAA)、碱式氯化铝 (PAC)、硫酸铝进行试验, 用相对吸光度 (A_r) 表示试验结果, 结果见图 7。 $A_r = 1.0$ 时表示不絮凝, $A_r = 0$ 时表示完全絮凝, 絮凝效率百分之百。

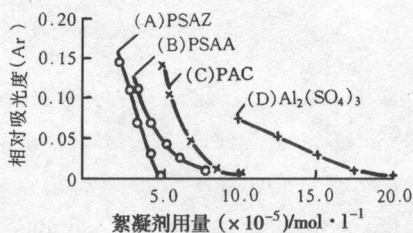


图 7 聚硅酸锌絮凝剂与铝系列
絮凝剂絮凝效果对比

(A) 聚硅酸锌, (B) 聚硅酸铝,
(C) 碱式氯化铝, (D) 硫酸铝

Fig. 7 Flocculating effects of PSAZ, PSAA,
PAC and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

从图 7 可以看出, 用聚硅酸锌絮凝剂 (PSAZ) 处理悬浊水样, 当絮凝剂用量相同时, 其相对吸光度 (A_r) 远远低于铝系列絮凝剂, 具有用量少, 沉降速度快, 絮凝效率高的优点。该絮凝剂尤其适用于 $\text{pH} = 8.0$ 以上的水处理体系。

3 结论

(1) 聚硅酸锌絮凝剂的电镜特征是一种链网状、层状结构, 它不同于聚硅酸和聚硅酸铝絮凝剂的结构。

(2) 随着金属离子与二氧化硅摩尔比的增加, 在一定范围内, Zn^{2+} 离子与聚硅酸聚合链网状结构的倾向增强。

(3) 不同阴离子组成对聚硅酸锌絮凝剂的结构有显著影响。

(4) 聚硅酸锌絮凝剂的絮凝效果在一定范围优于铝系列絮凝剂。

参 考 文 献

- [1] 刘和清, ZL. 94106231.7
- [2] 刘和清, PSAZ-亚硫酸法澄清新工艺研究 [J]. 广西大学学报 (自然版), 1995, 20 (3): 273—278
- [3] 刘和清, 袁天佑, 李月兴等, 聚硅酸锌絮凝剂处理制革工业废水的研究 [J]. 水处理技术, 1998, 24 (4): 244—248
- [4] 袁天佑, 刘和清, 谭承德等, 聚硅酸盐絮凝剂对甘蔗混合汁清静效率的研究 [J]. 甘蔗糖业, 2000, 1: 33—37
- [5] 谭承德, 刘和清, 袁天佑等, 聚硅酸锌絮凝机理与 ξ 电位研究 [J]. 中国学术期刊文摘, 1999, 5 (11): 1473—1475
- [6] 艾子萍, 高宝玉, 王淑仁等, 聚硅酸溶胶和凝胶的电镜观察 [J]. 环境化学, 1994, 13 (2): 119—272
- [7] 高宝玉, 李翠萍, 岳钦艳等, 铝离子与聚硅酸的相互作用 [J]. 环境化学, 1993, 12 (4): 268—272

2000 年 6 月 16 日收到.

ELECTRON MICROSCOPE'S FEATURES AND FLOCCULATION EFFECT OF PSAZ FLOCCULANTS

Li Heqing Wang Fengzhen Yuan Tianyou Tan Chengde Wei Wanxing

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning, 530004)

ABSTRACT

Using transmission electron microscope (TEM) and sweep electron microscope (SEM), the flocculants colloid structure of zinc polysilicate (PSAZ) is observed and it is reviewed that different concentration of zinc ion and silicon dioxide and different composition of anion influence the structure of flocculation (PSAZ). The structure feature of forming polysilicate by zinc and aluminum ions are compared. The results of contrast test showed that the flocculation effect of PSAZ is better than that of aluminum flocculants.

Keywords: zinc polysilicate (PSAZ), aluminum polysilicate (PSAA), electron microscope's features, structure of flocculants colloid, flocculation effect.