

无机聚合絮凝剂的结构研究

陈济舟^{*1} 于海斌² 王俊桥¹ 曹继贤²

(¹ 天津理工学院材料物理所, 天津 300191)

(² 天津化工研究院, 天津 300131)

本文用广角度 X 射线散射(WAXS)和径向分布函数(RDF)方法对聚合硅硫酸铝钾 TX203 絮凝剂的结构进行了分析。WAXS 和 RDF 分析指出:该絮凝剂是一种有序尺寸(D)约为 22~25Å 非晶固体。它是由有序周期(r_1) $\cong$ 12~14Å 的中程有序畴组成的。而这些有序畴又是由三种结构单元,即四面体[SO₄], [AlO₄](O=O, OH)和八面体[AlO₆](O=O, OH)组成的。 $D/r_1=2\sim3$, 因此 TX203 是一种低聚体。在 TX203 絮凝剂中 Si 有增强结构序性的作用。

关键词: 无机聚合絮凝剂 非晶体结构 原子密度径向分布函数
分类号: O611.2

已广泛应用于水处理工艺中的无机聚合絮凝剂(Inorganic Polymer Flocculants, IPF)是一类新型水处理剂。由于它的高效能和低成本,当前已发展成为主流药剂。国内外在铝,铁,硅和各种复合型絮凝剂方面开展了广泛的研制和应用,生产和应用已具相当规模,但在其基础研究方面尚存在许多问题有待于深入探讨。IPF 实际上是铝和铁盐的水解过程中间产物与不同阴离子的结合体。了解它的结构形态对于絮凝机理和絮凝剂制备研究具有重要意义。但由于它的结构形态非常复杂和多变,因此虽然已用化学方法和多种仪器分析方法(电位滴定,核磁共振, X 射线小角散射,电子显微镜等)对其形态结构进行了多方面的研究,但至今还未取得统一认识,目前仍在探索中。我们尝试用 X 射线衍射法来探讨 IPF 的微结构。由于 IPF 是非晶体,用一般的研究晶体的 X 射线衍射方法研究其结构是困难的。本文用研究非晶体结构的广角度 X 射线散射和径向分布函数方法对天津化工研究院最新开发研制的聚合硅硫酸铝钾 TX203 絮凝剂的结构进行了分析。

1 实验和数据处理

待研究的三个样品,按投料比计算的重量比(W_i)和原子分数比($X_i=(W_i/A_i)/\sum(W_i/A_i)$, A_i 为 i 类原子的原子量)如表 1 所示。三个样品的广角度 X 射线散射图(WAXS)为典型的非晶散射图(图 1),而且基本特征相似,表明这三个样品均为非晶物质,而且基本结构相似。

用 D/MAX-RC X 射线衍射仪(Cu K α , 180mA, 50kV)测量中角度和大角度($2\theta:5\sim140^\circ$)X 射线散射强度($I_{\text{exp}}(k)$)。

本文采用的约化原子密度径向分布函数 $G(r)$, 通过下列各式可从测量的广角度 X 射线散射强度 $I_{\text{exp}}(k)$ 求得:

$$G(r) = 4\pi r(\rho(r) - \rho_0) = 2/\pi \int F(k) \sin(kr) dk \quad (1)$$

收稿日期:2000-01-10。收修改稿日期:2000-04-12。

* 通讯联系人。

第一作者:陈济舟,男,58岁,教授;研究方向:材料物理和化学。

$$F(k) = k[YI(k) - \langle f^2 \rangle / \langle f \rangle^2] \quad (2)$$

$$YI(k) = \alpha \{ [I_{\text{exp}}(k) - I_b(k)] / [A(k) \cdot P(k) \text{MP}(k)] \} - I_{\text{inc}}(k) \quad (3)$$

式中, $k = 4\pi \sin \theta / \lambda$, θ 为散射角, λ 为所用的 X 射线波长; $\rho(r)$ 为样品中距离参考原子 r 处的原子数密度, ρ_0 为样品的平均原子数密度; $F(k)$ 为结构因子; $\langle f \rangle = \sum X_i f_i(k)$; $\langle f^2 \rangle = \sum X_i f_i^2(k)$, X_i 为组成单元中 i 类原子的分数, f_i 为组成单元中 i 类原子的散射因子, $YI(k)$ 为从实验测量的 X 射线散射强度 $I_{\text{exp}}(k)$, 扣除空气散射强度 $I_b(k)$, 进行了吸收因数 $A(k)$, 偏振因数 $P(k)$ 和多重散射因数 $\text{MP}(k)$ 校正和扣除 Compton 散射强度 $I_{\text{inc}}(k)$ 后的样品相干散射强度(电子单位); α 为将任意单位强度转换成电子单位强度的归一化因子。本文采用作者自编程序, 从实验测量的 X 射线散射强度 $I_{\text{exp}}(k)$ 计算样品的相干散射强度 $YI(k)$ 和全径向分布函数 $G(r)^{[1]}$ 。

表 1 TX203 样品的组成

Table 1 Compositions of TX203 (mixture ratio)

samples		Al	O	S	OH	Na	Si	K
55	W_i	280.0	586.0	245.0	420.0	106.6	0.000	0.000
	X_i	0.124	0.436	0.091	0.294	0.055	0.000	0.000
58	W_i	289.9	644.7	259.0	411.7	111.3	2.250	8.230
	X_i	0.121	0.456	0.091	0.274	0.055	0.001	0.002
59	W_i	294.0	681.0	259.0	485.1	125.2	4.500	8.230
	X_i	0.114	0.444	0.084	0.298	0.057	0.002	0.002

2 结果和讨论

图 1, 2 分别为样品的干涉函数 $YI(k)$ 和约化径向分布函数 $G(r)$ 。非晶物质的相干散射强度($YI(k)$)上出现的散射峰是非晶物质中常见的平均原子间距的反映。各散射峰的位置(k_i)对应的原子间距(r)可以用近似式 $r_i = 2.5\pi / k_i$ 求得。根据这个关系式得到的原子间距 r_i 及其对应的原子对列在表 2 中。根据图 1, 2 和表 2, 对样品结构作如下的分析讨论。

2.1 中程序结构和聚合度

从图 1 可见, 在干涉函数的 $k \approx 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ 处出现一个尖锐的小峰, 这是中程有序周期峰, 它亦是聚合物存在的标志^[2]。根据这个峰位计算的中程有序周期 $r_1 \approx 12 \sim 14 \text{ \AA}$, 与 X 射线小角散射测量的粒度一致^[4]。如后所述, 这个结构基元大约是两个近邻多面体构成的近程结构基元长度

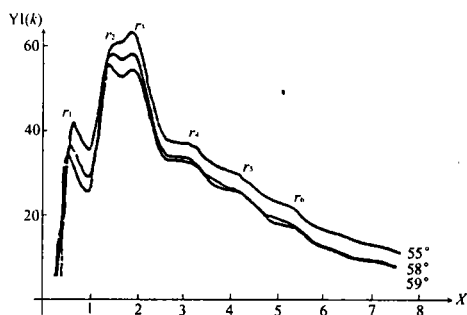
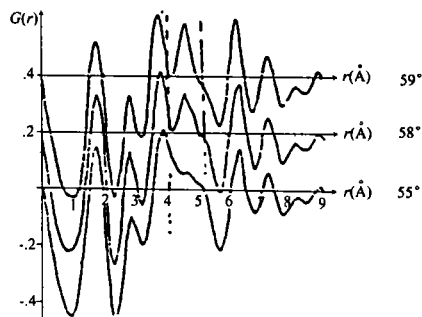
图 1 TX203 的干涉函数 $YI(k)$ Fig. 1 Interference functions of TX203, ($YI(k)$)图 2 TX203 的约化径向分布函数 $G(r)$ Fig. 2 Reduced radial distribution functions ($G(r)$) of TX203

表2 从干涉函数 $YI(k)$ 得到的原子间距 r_i Table 2 Atom distances r_i derived from the interference functions $YI(k)$

samples	atom distances/ $\text{\AA}$					
	r_1	r_2	r_3	r_4	r_5	r_6
55 (Si = 0.0)	11.90	5.10	4.09	2.51	1.89	1.47
58 (Si = 2.5)	12.45	5.20	4.05	2.51	1.89	1.47
59 (Si = 4.5)	13.47	5.32	4.01	2.49	1.85	1.47

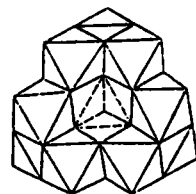
(5.3 $\text{\AA}$)的二倍。根据这个小峰宽度计算的非晶有序畴尺寸 D , 约为 22~25 $\text{\AA}$ 。 $\eta = D/r_1$ 表征聚合程度。对于本文所研究的 IPF, $\eta = 2 \sim 3$, 表明这种絮凝剂为非晶低聚体。

2.2 近程序结构分析

(1) r_6 (1.47 $\text{\AA}$)与文献^[3]报道的以 S 原子为中心, O 原子为顶点的四面体 $[\text{SO}_4]$ (t_1) 的中心至顶点距离 ($r_{s-o} = 1.47\text{\AA}$)一致。 r_5 (1.85~1.89 $\text{\AA}$)非常接近文献^[3,4]报道的以 Al 原子为中心, OH 或 O 为顶点的四面体 $[\text{Al}(\text{OH})_4]$ 或 $[\text{AlO}_4]$ (t_2) 和八面体 $[\text{Al}(\text{OH})_6]$ (O) 的中心至顶点平均距离(1.86 $\text{\AA}$)。 r_4 (2.5 $\text{\AA}$)大致为这三种多面体(t_1 , t_2 和 O)棱长的平均值。根据简单的几何, 四面体 t_1 的棱长为 2.40 $\text{\AA}$, 四面体 t_2 的棱长 $\approx 3.0\text{\AA}$, 八面体 O 的棱长 $r \approx 2.65\text{\AA}$ 。初看起来: r_4 的测量值(2.5 $\text{\AA}$)似乎接近 t_1 和 O 棱长的平均值, 小于 t_1 和 t_2 , 或 t_2 和 O 棱长的平均值, 但这并不意味着结构中只存在四面体 t_1 和八面体 O, 不存在四面体 t_2 。由于样品制备中为了引入 Si 而加入 Na_2SiO_3 使样品中含有较高的 Na 含量, 因而较短的 Na-O 间距(2.29 $\text{\AA}$)的影响是不可忽视的(样品中 K 含量远低于 Na 含量, 因而较长的 K-O 间距(2.66 $\text{\AA}$)的影响是可忽视的)。如果考虑 Na-O 间距的影响, 则可认为 r_4 中包含了较长的四面体 t_2 的棱长 $\approx 3.0\text{\AA}$ 的贡献, 因此我们认为: 结构中包含 t_2 四面体。

(2)综上所述, 样品中可能存在三种多面体: t_1 , t_2 和 O。根据 r_2 和 r_3 值, 可对这些多面体之间的连接方式作进一步的分析。

r_3 是两个相邻多面体中, 一个多面体的中心原子(阳离子)与另一个多面体顶点原子(隔邻阴离子)之间的平均间距, r_2 是两个相邻多面体中顶点原子之间的平均间距。因此, r_2 和 r_3 值表征了两个相邻多面体的连接方式。计算表明, 对于两个共顶连接四面体 t_1 和 t_2 , 计算的 r_2 和 r_3 值(5.25, 4.05 $\text{\AA}$)非常接近的 r_2 和 r_3 测量值(5.20, 4.05 $\text{\AA}$)。这表明: 样品中存在着由两个相邻 t_1 和 t_2 通过共顶连接构成的近程结构基元。其中, Na, K 和 H 离子可能分布在这些结构基元的端点附近以保持

图3 Al_3 的 Keggin 结构Fig. 3 Keggin structure of Al_3

电中性。另外, 根据两个共棱的规则八面体计算的 r_2 和 r_3 值为 5.6 和 4.19 $\text{\AA}$, 它们稍大于测量值, 暗示样品中八面体的连接可能存在畸变。一些研究^[5,6]认为: 聚合铝中的活性组分是中心为一个四面体 $[\text{AlO}_4]$, 外围结合 12 个八面体 $[\text{Al}(\text{OH})_6]$ 和 12 个配位水的 Al_3 的 Keggin 结构(图3)。本研究证实了 Keggin 结构中存在的二种多面体: t_2 和 O, 但四面体 $[\text{Al}(\text{OH})_4]$ 和 $[\text{SO}_4]$ 的存在说明絮凝剂的结构形态是非常复杂和多变的。

3 Si 在结构中的作用

比较图1和表2中不同 Si 含量的 WAXS 图和结构数据可见: 当 Si 含量增大时, 出现下述

现象:(1) r_1 增大,即中程有序周期增大;(2) r_2 增大, r_3 减少; r_2 和 r_3 分辨更清楚,表明结构单元更为有序和均匀;(3) $G(r)$ 上的 $r=4\sim 5\text{\AA}$ 范围的小峰,对于无 Si 的 55#样品,此峰消失,随 Si 含量增大,此峰增大。因为此峰表征近邻四面体连接的有序状态。这就表明:有序性随 Si 含量增加。

上述现象一致说明:Si 有提高结构有序性的作用。虽然由于 Si 含量太低,X 射线衍射难以揭示其在结构中的位置,但是它的有序作用表明它进入了结构。表 2 所示的 r_3 随 Si 含量的变化也许暗示 Si 存在于结构骨架中。

参 考 文 献

- [1] WANG Jun-Qiao(王俊桥), CHEN Ji-Zhou(陈济舟) *Jisuan Wuli(Chinese J. of computational physics)*, **1994**, **11**(2), 252.
- [2] Кириленко И. А., Кузнецов В. В., Тростин В. Н. *Д А Н(Science Bulletin of U. S. S. R.)*, **1988**, **298**(1), 159.
- [3] Валеева. X., Смирнов П. Р., Тросмин В. Н., Кресмов Р. А. *Ж О Х(Journal of General Chemistry)*, **1989**, **59**(11), 2421.
- [4] TANG Hong-Xiao(汤鸿霄) *Huanjing Huaxue(Environmental Chemistry)*, **1990**, **9**(3), 1.
- [5] Pathasarathy N., Buffle J. *Water Research*, **1985**, **19**(1), 25.
- [6] Bottero J. Y. et al *J. Colloid Interface Sci.*, **1987**, **117**(1), 47.

The Structure Study of Inorganic Polymer Flocculant

CHEN Ji-Zhou^{*1} YUAN Hai-Bin² CAO Ji-Xian² WANG Jun-Qiao¹

(¹ Institute of Materials Physics, Tianjin Institute of Tech., Tianjin 300191)

(² Institute of Tianjin Chemical Industry, Tianjin 300131)

The structure IPF(Inorganic Polymer Flocculant) TX203 has been studied using the wide angle X-ray scattering(WAXS) and radial distribution function(RDF). WAXS and RDF show that TX203 is an amorphous solid with ordering size (D) of about $22\sim 25\text{\AA}$. It is made up of medium range ordering domains with approximate periodicity (r_1) of $12\sim 14\text{\AA}$, and these domains are composed of three kinds of structural unit: tetrahedra $[\text{SO}_4]$, $[\text{AlO}_4]$ ($\text{O}=\text{O}, \text{OH}$) and octahedron $[\text{AlO}_6]$ ($\text{O}=\text{O}, \text{OH}$). $D/r_1=2\sim 3$, hence, TX203 is a low polymer. The adding of Si can enhance the structure ordering in IPF.

Keywords: inorganic polymer flocculant amorphous structure
radial distribution function