

高浓度聚合氯化铝的合成及其形态分布与转化规律

赵华章¹, 蔡固平², 栾兆坤^{1*}

(1. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085; 2. 长沙市环境科学研究所, 长沙 410001)

摘要: 以 CaO 为碱化剂采用一次加碱法合成了高浓度聚合氯化铝(PAC), 研究了其反应特性及产品的铝形态分布与转化规律. 结果表明, CaO 特殊的水化反应可使 PAC 达到较高浓度和较高 B 值, PAC 最高浓度可达 2.1 mol/L, B 值为 2.1. 合成过程中无论高铝浓度体系还是低铝浓度体系, 均存在一最佳 B 值, 此 B 值下产品的 Al₅ 含量最高. 最佳 B 值和最高 Al₅ 含量均随总铝浓度的升高而降低. B 值小于最佳 B 值时, 总反应主要表现为生成 Al₅; B 值大于最佳 B 值时, 总反应表现为生成 Al₆.

关键词: 高浓度聚合氯化铝; 铝形态; 形态分布与转化

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)05-0080-04

Synthesis of High Concentration Polyaluminum Chloride and Its Aluminium Species Distribution and Transformation

ZHAO Hua-zhang¹, CAI Gu-ping², LUAN Zhao-kun¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China E-mail: zhaohuazhang@tsinghua.org.cn; 2. Changsha Research Institute of Environmental Science)

Abstract: Using solid CaO as basification agent, the high-concentration polyaluminum chloride (PAC) was prepared by feeding total alkali at a time. The characteristics of the reaction and the distribution and transformation of the aluminium species were also studied. The experimental results show that the distinctive hydration of CaO can contribute to the high-concentration PAC whose Al concentration (Al_T) and basicity (B) can reach 2.1 mol/L and 2.1 respectively. There is an optimal B value in any concentration of PAC, at which the Al₅ content is the highest. The optimal B value and the highest Al₅ content drops with the increasing of Al_T. The predominant reaction is the formation of Al₅ if B is less than the optimal B value, and the formation of Al₆ if B is more than the optimal B value.

Key words: high-concentration polyaluminum chloride; aluminium species; species distribution and transformation

聚合氯化铝(polyaluminum chloride, PAC)只有具备了较高的总铝浓度(Al_T)才会具有其商业价值. 实验室中采用微量加碱法, 可以 NaOH 为碱化剂合成出高 Al₅ 含量(>80%)的 PAC, 但 Al_T 较低(<0.6 mol/L). 由于 NaOH 在水中的溶解度很大且溶解速度很快, 因此以 NaOH 为碱化剂很难合成出稳定的高浓度 PAC, 而必须依赖其它碱化剂, 同时必须以固态投加. 这就要求这种碱化剂必须具备以下条件: 其固态在 AlCl₃ 溶液中可提供 OH⁻ 用于 Al³⁺ 聚合, OH⁻ 的生成具有一定的速率但又不能太快, 而且其产物对 PAC 的性能不会产生影响. 与含有 Na 的碱或盐相比, 相应的含有 Ca 的碱或盐往往在水中的溶解度较低从而有利于降低 OH⁻ 的生成速率. 同时, 生成的 Ca²⁺ 具有压缩胶体颗粒双电层的作用, 这在一定程度上或在适当的条件下会提高 PAC 的絮凝效果^[1,2]. 另外, Ca 是一种对人体有益的元素, 而且 Ca 可降低铝在水中的毒性^[3].

目前, 铝酸钙已成功用于工业 PAC 的生产. 铝

酸钙中具有碱化作用的成分主要是 CaO, 同时 CaO 便宜易得且有试剂级产品, 因此可以 CaO 替代铝酸钙来合成高浓度 PAC. 本文将以 CaO 为碱化剂, 并与 Ca(OH)₂ 做比较, 确定高浓度 PAC 的合成方法, 同时研究其反应特性及铝形态分布与转化规律.

1 实验部分

1.1 主要实验仪器与材料

79-2 型磁力搅拌器, HACH DR/4000 U 型紫外-可见分光光度计. AlCl₃·6H₂O, CaO, Ca(OH)₂, Ferron 试剂(Sigma-Aldrich 产品), 以上试剂均为分析纯.

1.2 实验方法

(1) 高浓度 PAC 的合成方法 于室温下按产品

收稿日期: 2003-10-09; 修订日期: 2003-12-23

基金项目: 国家 863 重大专项课题(2002AA601290); 国家自然科学基金资助项目(50178067)

作者简介: 赵华章(1974~), 男, 现为清华大学环境科学与工程系博士后, 主要从事环境水化学及水处理工艺化学研究.

* 通讯联系人

的预定总铝浓度取定量的一定浓度的 AlCl_3 溶液置于烧杯中,在搅拌条件下按预定碱化度一次性或分批加入固体 CaO 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粉末,实验过程中需保持良好搅拌,等固体粉末消失后即反应结束.产品陈化 24h 后进行铝形态等指标分析.

(2) 铝形态测定方法 Al-Ferron 逐时络合比色法,参照文献[4,5].

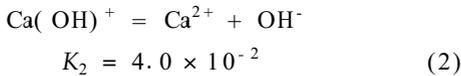
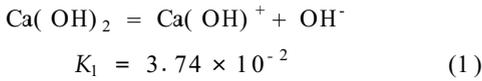
2 实验结果与讨论

2.1 高浓度 PAC 合成条件的确定

2.1.1 固碱的选择

采用一次加碱法,分别将 CaO 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 固体直接加入到 AlCl_3 溶液中合成 PAC,结果如表 1 所示.实验中发现, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 AlCl_3 溶液反应较快,反应开始后不久体系便出现冻状凝胶; CaO 与 AlCl_3 溶液反应较为温和,反应过程中体系始终稳定,是理想的一次加碱法合成 PAC 的固碱材料.

CaO 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在水中产生 OH^- 的多少快慢直接决定了它们与 AlCl_3 的反应活性,二者的反应活性相差如此悬殊,与它们在溶液中的物化行为有关. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 微溶于水,它在水中的离解方程式如(1)和(2)^[6,8]:



而 CaO 在水中存在着水化反应,水化反应决定

表 2 不同加碱方式对高浓度 PAC 合成结果的影响

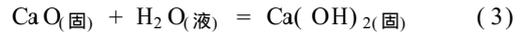
Table 2 The effects of alkali-feeding method on the synthesis of high-concentration PAC

加碱方式	总反应时间/h	总铝浓度 / $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	铝形态分布 / %			反应过程中的现象
			Al_a	Al_b	Al_c	
一次加碱	20	2.0	23.61	35.46	40.93	未出现沉淀或凝胶
	12	0.2	17.24	71.77	10.99	反应后期出现白色沉淀,升温(80℃)后溶解
分批加碱 ¹⁾	20	2.0	21.48	36.05	42.47	未出现沉淀或凝胶
	12	0.2	13.19	78.26	8.55	未出现沉淀或凝胶

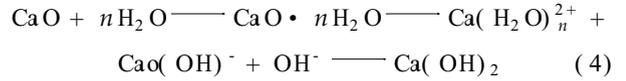
¹⁾ 共分成 5 批,在 2/3 总反应时间内平均加入.以上合成产品预定 B 值均为 2.0.

由表 2 可以看出,在合成高浓度 PAC 时,2 种加碱方式对产品铝形态分布几乎没有影响;而在合成低浓度 PAC 时,分批加碱有利于提高 Al_b 含量.由表 2 还可看出,合成低浓度 PAC 所需时间明显少于合成高浓度 PAC 所需时间.采用一次加碱法合成低浓度 PAC 时,反应过程中出现了沉淀,这些沉淀可在较高温度下溶解;但在合成高浓度 PAC 过程中却未出现沉淀.这些现象均与 CaO 的水化反应有关.在低浓度 AlCl_3 溶液中, CaO 水化反应明显加快, OH^- 生成速率有所提高,从而使反应时间缩短.

其在化学反应中的反应活性.在低温下, CaO 在水中极不稳定.



CaO 的水化机理被认为是^[6]:



CaO 的水化反应与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的离解反应相比,是一个较漫长的过程, OH^- 的生成速率较小,因此其与 AlCl_3 的反应活性较 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 AlCl_3 的反应活性低.而且, CaO 在水化过程中释放出大量的能量(63.89kJ/mol)^[6].在实验过程中会发现体系温度的升高,这一方面促进了溶质的扩散,使体系更为均匀,促进了 Al_c 与 Al_a 反应生成 Al_b (即下文中的反应 6)^[7];另一方面抑制了 CaO 的水化反应,使 OH^- 的生成速率降低,从而避免了 OH^- 生成过快导致体系中可溶态 Al_c 向凝胶沉淀转化.

表 1 以固体 CaO 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为碱化剂合成高浓度 PAC 的实验结果

Table 1 Results of the synthesis of high-concentration PAC using solid CaO and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ as basification agent

固碱名称	加入量/g	2 mol/L AlCl_3 溶液体积/mL	预定 B 值	合成体系状态
CaO	2.8	25	2	20h 后固碱全部溶解,体系稳定
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	3.705	25	2	3h 后体系胶凝

2.1.2 加碱方式的选择

利用固体 CaO 和 AlCl_3 溶液,分别采用一次加碱法和分批加碱法合成了 PAC 并测定了产品的铝形态分布,结果如表 2 所示.

在此情况下,一次性加入 CaO 会因为 Al_c 生成较快而产生沉淀;而分批加碱由于控制了 OH^- 的生成速率,生成较慢的 Al_c 会迅速与 Al_a 反应而不向凝胶沉淀转化,从而提高了 Al_b 含量.相反在高浓度 AlCl_3 溶液中, CaO 水化反应所需的自由水分子相对较少,水化反应进行缓慢.其结果是总反应时间较长,体系中 CaO 量对产品铝形态分布的影响较小,即使一次性加入 CaO 也不会使体系产生沉淀或凝胶.由于一次加碱法操作简便,因此以固体 CaO 为碱化剂合成高浓度 PAC 时可采用此方法.

2.2 以 CaO 为碱化剂一次加碱法的反应特性

以 CaO 为碱化剂采用一次加碱法确定了 PAC 所能达到的最高总铝浓度和最高 B 值,并研究了二者之间以及与反应时间的关系,结果如图 1 所示.不同浓度产品所能达到的最高 B 值随着浓度的升高而下降. $Al_T = 0.1 \text{ mol/L}$ 时, B 值最高可达 2.6; $Al_T = 2.1 \text{ mol/L}$ 时,最高 B 值仅能达到 2.1.由于总铝浓度和最高 B 值之间存在着负相关的关系,因此图中 B 值对应的 Al_T 也应是该 B 值下产品所能达到的最高总铝浓度. Al_T 的增大一方面使体系中铝形态的密度增大,另一方面使体系粘度逐渐增大,这 2 方面都将影响到加碱瞬间形成的 Al_c 扩散,使之不能充分与 Al_a 反应而增大了形成 $Al(OH)_3$ 凝胶沉淀的趋势,从而使体系所允许加入的最高碱量降低,即最高 B 值下降.

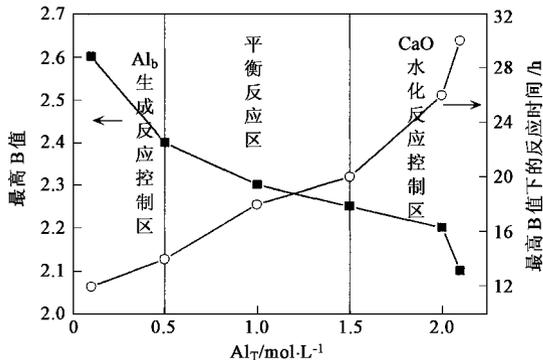


图 1 Al_T 对高浓度 PAC 合成反应的影响

Fig.1 The effect of Al_T on the synthesis of high-concentration PAC

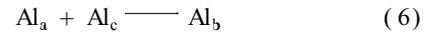
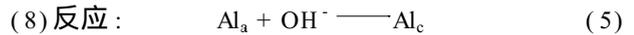
在 Al_T 低于 0.5 mol/L 时能明显观察到体系中沉淀的出现.升高温度可使沉淀快速消失,这说明 Al_c 与 Al_a 反应生成 Al_b 是总反应的速率控制步骤.当 $Al_T > 1.5 \text{ mol/L}$ 时, CaO 的水化反应已变得相当缓慢,总反应时间迅速升高.这说明在高铝浓度下 CaO 的水化反应控制了总反应速率,是总反应的速率控制步骤.当 $0.5 \text{ mol/L} \leq Al_T \leq 1.5 \text{ mol/L}$ 时,可近似认为是 2 个反应达到平衡.因此可根据速率控制步骤不同在整个铝浓度范围内将总反应初步划分为 3 个区域: Al_b 生成反应控制区、平衡反应区和 CaO 水化反应控制区(图 1).

2.3 铝形态分布随浓度的变化

图 2 示出了以 CaO 为碱化剂,采用一次加碱法合成的不同浓度 PAC 的铝形态分布.随着 B 值的增大,不同铝浓度 PAC 的 Al_a 含量均呈现直线下降趋势,而 Al_b 含量则直线上升,达到最高点后下降; Al_c 含量缓慢上升,当 B 值超过最高 Al_b 值对应的 B 值

后 Al_c 含量开始加速上升.

实际上在铝盐加碱聚合的过程中存在着(5)~



Al_c 的生成途径取决于体系中 OH^- 浓度(与产品 B 值正相关)和 Al_T . OH^- 浓度较小时主要发生反应 5,而较高时反应 7 的几率增大,其原因可能是反应 7 的活化能大于反应 5 的活化能. Al_T 较低时, Al_b 间由于电荷的排斥作用相互接触的机会较少,反应发生几率较低;而 Al_T 较高时, Al_b 间通过氢键缔合然后进一步脱水聚合成高分子量形态的可能性增大,即反应 8 几率增大.反应 7 和 8 均为放热反应,提高温度有利于其逆反应的进行.

在低 B 值区,由于体系中 OH^- 和 Al_b 的浓度较低,反应 7 和 8 的发生可能性小,体系主要进行反应 5 和 6.此时的低铝浓度体系中 CaO 的水化反应较快,导致 Al_a 含量下降较多, Al_b 和 Al_c 含量上升较多;而高铝浓度体系中铝形态变化相对缓慢.当 B 值达到一定高度,反应 7 和 8 的几率增大,导致 Al_b 含量出现一最高值,而 Al_c 含量上升幅度开始加快.体系铝浓度越高,其最高 Al_b 含量越低,最高 Al_b 含量对应的 B 值也越低,即反应中 Al_b 含量最高点出现提前.当 B 值继续增加时,体系中反应 7 和 8 占了主导地位,反应 5 仍然存在,而反应 6 较慢.总反应表现为 Al_a 含量继续下降, Al_b 含量由最高点开始下降,而 Al_c 含量迅速上升.

通过以上分析,可将图 2 概括为:无论高铝浓度体系还是低铝浓度体系,均存在一最佳 B 值,此 B 值下的 Al_b 含量最高. B 值小于最佳 B 值时,总反应主要表现为生成 Al_b ; B 值大于最佳 B 值时,总反应表现为生成 Al_c .最佳 B 值随总铝浓度的升高而降低,最高 Al_b 含量也随总铝浓度的升高而降低.在低铝浓度体系中,由于最佳 B 值较高,因此在几乎整个 B 值范围内总反应表现为 Al_a 生成 Al_b ,这与大多数研究者对低铝浓度体系的研究结果相符^[4,5,9].在高铝浓度体系中,最佳 B 值较低,研究时选用的 B 值往往高于最佳 B 值,总反应便表现为 Al_a 生成 Al_c ,或生成的 Al_b 转化为 Al_c ^[10].为更清楚地了解最佳 B 值对铝形态分布的影响,将不同铝浓度的产品在最佳 B 值下的铝形态含量连结成趋势线(图 2).而图 3 示出了最佳 B 值及最高 Al_b 含量与铝浓度的

关系,这与前人研究得到的最高 Al_{13} 浓度及最佳 B 值随总铝浓度的变化趋势基本一致^[11-15].

3 小结

(1) CaO 特殊的水化反应可使 PAC 达到较高浓度和较高 B 值($Al_T = 2.1 \text{ mol/L}$, $B = 2.1$),所能达到的最高 B 值随着总铝浓度的升高而下降.以 CaO 合成高浓度 PAC 的反应可按体系铝浓度不同而划分为 Al_5 生成反应控制区、平衡反应区和 CaO 水化反应控制区 3 个区域.

(2) 无论高铝浓度体系还是低铝浓度体系,合成过程中均存在一最佳 B 值,此 B 值下产品的 Al_5 含量最高.最佳 B 值和最高 Al_5 含量均随总铝浓度的升高而降低.

参考文献:

[1] 谢维民,张钊. 几种含钙工业废料的固定床吸附除磷特性 [J]. 环境科学, 1991, 12(1): 7~11.

[2] 周勤,肖锦. 氯化钙对聚合氯化铝混凝去除腐植酸的影响作用研究 [J]. 重庆环境科学, 2000, 22(4): 51~52.

[3] 崔蕴霞,肖锦. 铝盐絮凝剂及其环境效应 [J]. 工业水处理, 1998, 18(3): 6~9.

[4] 高宝玉,岳钦艳,等. 聚硅氯化铝(PASC)的形态分布及转化规律 I. Al-Ferron 逐时络合比色法研究 PASC 溶液中铝的形态分布及转化规律 [J]. 环境化学, 2000, 19(1): 1~7.

[5] Burrows M D. Aquatic Aluminum Chemistry, Toxicology and Environmental Prevalence [J]. CRC Critical Reviews in Environmental Control, 1977, 7:167~216.

[6] 刘桂华,李小斌,张传福,等. 含钙化合物在铝酸钠溶液中行为的热力学讨论 [J]. 轻金属, 1997, (6): 24~26.

[7] 赵华章. 高纯聚合氯化铝的研制与表征 [D]. 北京:中国科学院生态环境研究中心, 2003.

[8] 印永嘉. 大学化学手册 [M]. 济南:山东科学技术出版社, 1985: 302.

[9] 汤鸿霄. 无机高分子絮凝剂的基础研究 [J]. 环境化学, 1990, 9(3): 1~12.

[10] 陈蕴智,龙柱,方碧波,等. 一次加碱法制备聚合氯化铝的特性 [J]. 天津轻工业学院学报, 2001, (3): 1~4.

[11] Kloprogge J T, Seykens D, Jansen J B H, et al. A ²⁷Al Nuclear Magnetic Resonance Study on the Optimization of the Development of the Al_{13} Polymer [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1992, 142: 94~102.

[12] Bottero J Y, Cases J M, Flessinger F, et al. Studies of hydrolyzed aluminum chloride solutions. I. Nature of aluminum species and composition of aqueous solutions [J]. J. Phys. Chem., 1980, 84: 2933~2939.

[13] Bottero J Y, Tchoubar D, Cases J M, et al. Investigation of the hydrolysis of aqueous of Aluminum Chloride II. Nature and structure of small Angle X-ray Scattering [J]. J. Phys. Chem., 1982, 86: 3667~3673.

[14] Bertsch P M. Conditions for Al_{13} polymer formation in partially neutralized aluminum Solutions [J]. Soil Sci. Soc. Am. J., 1987, 51: 825~829.

[15] Bertsch P M, Layton W J, Barnhisel R I. Speciation of hydroxy-aluminum solution by wet chemical and aluminum-²⁷Al NMR methods [J]. Soil Sci. Soc. Am. J., 1986, 50: 1449~1454.

[16] Akitt J W, Elders J M. Multinuclear Magnetic Resonance Studies of the Hydrolysis of Aluminium (III) [J]. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1988, 1347~1355.

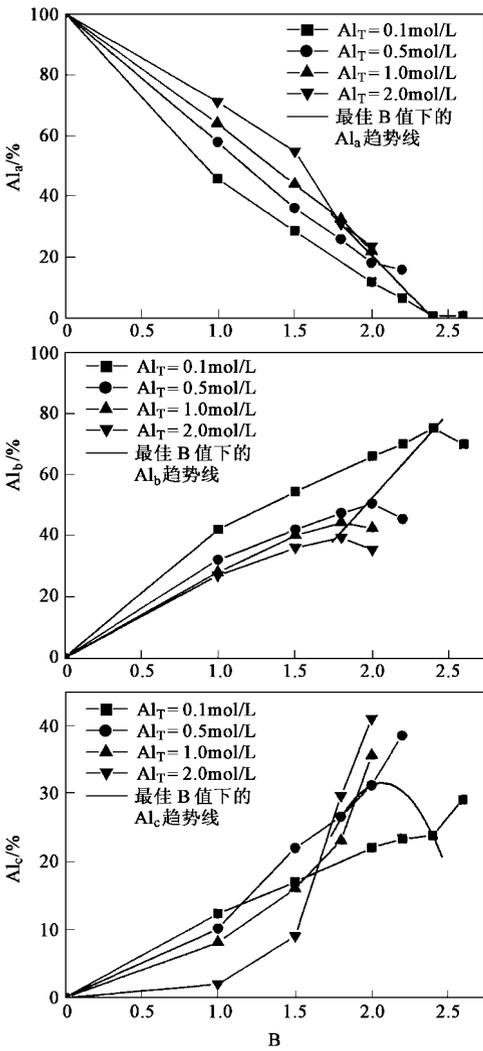


图 2 不同浓度 PAC 的铝形态分布

Fig. 2 The aluminum species distribution of PAC with different concentration

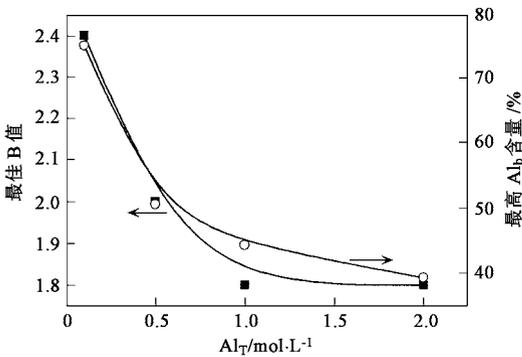


图 3 PAC 最佳 B 值和最高 Al_b 含量随 Al_T 的变化

Fig. 3 The effect of Al_T on the optimal B value and the highest Al_b content of PAC