

羟基聚合氯化铝铁溶液的形态转化规律

胡勇有, 涂传青, 高健, 黄瑞敏(华南理工大学环境科学与工程系, 广州 510640)

摘要: 采用改进的 Al-Fe-Ferron 逐时络合比色法和酸滴定实验研究了典型羟基聚合铝铁($n_{Al}/n_{Fe}=9:1, 5:5$)溶液的形态转化。结果表明, 羟基聚合铝铁的形态转化主要由 n_{Al}/n_{Fe} 值、碱化度和熟化等因素决定; 羟基聚合铝铁的形态转化特征是优势形态之间的转变; 当 $n_{Al}/n_{Fe}>5:5$, 随碱化度的升高, $[Al+Fe]_a$ 和 $[Al+Fe]_b$ 2 类形态逐渐占优势; 随 n_{Al}/n_{Fe} 值的减小, $[Al+Fe]_a$ 和 $[Al+Fe]_c$ 增加, 而 $[Al+Fe]_b$ 减少。讨论了羟基聚合铝铁的形态转化规律。

关键词: 羟基聚合铝铁; 形态; 形态转化

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)06-03-0098

Species Transformation of Hydroxyl Polymeric Aluminum-Ferric Chloride Solutions

Hu Yongyou, Tu Chuanqin, Gao Jian, Huang Ruimin(Department of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The species transformation of typical hydroxyl polymeric aluminum-ferric chloride(HPAFC) ($n_{Al}/n_{Fe}=9:1, 5:5$) were studied with improved Al-Fe-Ferron time-colorimetric procedure and acid titration experiments. The results showed that the species transformation mainly depends upon n_{Al}/n_{Fe} , basicity(B) and ageing. dominant species of HPAFC transform each other directly. When $n_{Al}/n_{Fe}>5:5$, $[Al+Fe]_a$ and $[Al+Fe]_b$ become dominant species with increasing of basicity. $[Al+Fe]_a$ and $[Al+Fe]_c$ increase but $[Al+Fe]_b$ decrease with decreasing n_{Al}/n_{Fe} . The species transformation model of HPAFC was suggested

Keywords: hydroxyl polymeric aluminum-ferric chloride; species; species transformation

形态分布及其转化规律的研究是制备高效无机高分子混凝剂的基础。对于羟基聚合铝铁(Hydroxyl polymeric aluminum-ferric chloride, HPAFC)的研究, 近年来发表的文献从不同的角度描绘了铝铁共存聚合物的基本形态概貌^[1~4]。笔者对其形态分布特征做了定量测定和较系统的归纳总结^[5]。本文依据改进的 Al-Fe-Ferron 逐时络合比色法研究了羟基聚合铝铁的形态转化规律。

1 实验方法

(1) Al-Fe-Ferron 逐时络合比色法和酸反滴定实验方法 见文献^[5]

(2) 配制浓度 为 $4\times 10^{-4}mol/L$ 的 HPAFC 溶液。根据已有研究^[5] 本文选择 HPAFC($n_{Al}/n_{Fe}=9:1, 5:5$)作为研究对象。采用在新制 $AlCl_3$ 和 $FeCl_3$ 混合溶液中滴碱(NaOH 溶液)后熟化的方法制备羟基聚合铝铁(HPAFC)溶液。(铝、铁、铁的浓度用美国 LEEMAN 型 ICP 测定)。新制溶液在室温下熟化后置于冰箱保存。

(3) 测定操作步骤 按文献^[5] 的步骤配好待测液并加入比色-缓冲液摇匀, 调节 pH 值约为 5.0, 在 362nm 波长处测定吸光值。开始 30min, 每 5min 测 1 次吸光值; 30~90min, 每 15min 测定一次吸光值; 90~240min, 每 30min 测 1 次吸光值。

2 实验结果及分析

2.1 HPAFC 的形态分类

改进的 Al-Fe-Ferron 逐时络合比色法^[5] 的特点是把 HPAFC 中铝铁总量 $[Al+Fe]$ 作为一个整体, 以 Al-Fe-Ferron 反应时间划分形态类别: 1min 以内, 能与 Ferron 快速反应的部分形态以 $[Al+Fe]_a$ 表示。在

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29677004)
作者简介: 胡勇有(1964~), 男, 博士, 教授, 研究方向为水污染控制与给水净化。
收稿日期: 2000-01-15
* 涂传青. 铝铁共存溶液水解研究及羟基聚合氯化铝铁形态分布与转化规律. 华南理工大学硕士学位论文论文, 1999. 40~49
** 宁寻安. 新型混凝剂聚合氯化铝铁的研制及混凝作用机理. 华南理工大学硕士学位论文论文, 1998. 31

240min 以内与 Ferron 反应曲线接近水平, 其量为中间多核羟基络合物以 $[Al+Fe]_b$ 表示. 240min 后基本上不再反应的部分为溶胶以 $[Al+Fe]_c$ 表示: $[Al+Fe]_c = [Al+Fe]_T - [Al+Fe]_a - [Al+Fe]_b$.

影响 HPAFC 形态转化的因素很多, 主要有铝铁总浓度, n_{Al}/n_{Fe} 值、碱化度、共存阴离子、熟化等. 本文共存阴离子为氯离子, 其对形态分布的影响可忽略.

2.2 n_{Al}/n_{Fe} 、碱化度 B 对聚合物形态转化的影响

不同 n_{Al}/n_{Fe} 值、典型 B 值的 HPAFC-Ferron 反应如图 1 所示.

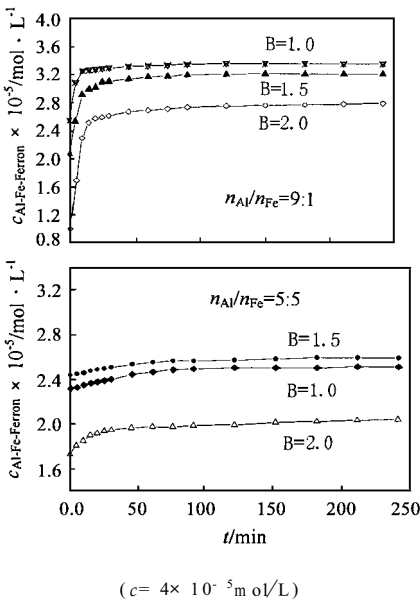


图 1 不同 B 的 HPAFC-Ferron 反应曲线

由图 1 可见, 碱化度 B 在 1.0~2.0 之间, HPAFC ($n_{Al}/n_{Fe} = 5:5$) 比 HPAFC ($n_{Al}/n_{Fe} = 9:1$) 的 $[Al+Fe]_b$ 明显少, 而前者的 $[Al+Fe]_c$ 却明显比后者多. 这是因为铝和铁的离子半径不同, 从而其与羟基亲和力不同而引起的聚合反应速度和强度的差别造成的. 此外, 随碱化度 B 值的增加, 2 种铝铁比的 HPAFC 形态转化都表现出同一趋势, $[Al+Fe]_a$ 减少, $[Al+Fe]_b$ 和 $[Al+Fe]_c$ 增加, 且 B 值越高, 这种变化幅度越大, 如图 2 所示. 这是因为碱化度越高, 自由离子和单核羟基络合物越少, 中间多核络合物和高聚物越多, 容易与 Ferron 反应的络合物越少, 而难与 Ferron 反应的络合物则较多; 另一方面, 还由于铝铁的水解差异造成, 碱化度低时, 由于 $Fe(III)$ 水解速度快, 铁的高聚物占优势, 中间形态少且不稳定. 碱化度高时, $Al(III)$ 的水解程度增大, 铝的高聚物占优势, 中间过渡形态相对较多且较稳定.

2.3 熟化时间对聚合物形态转化的影响

对于呈亚稳态的体系, 熟化过程会出现形态的转化现象, 一定程度上反映出体系的内在特性. HPAFC 形态分布随熟化时间的变化如图 3 所示. 由图 3 可知, 随熟化时间的延长, $[Al+Fe]_a$ 和 $[Al+Fe]_b$ 减少, 而 $[Al+Fe]_c$ 则增加. n_{Al}/n_{Fe} 值越大, 此类现象更明显, 原因是铝铁的水解差异.

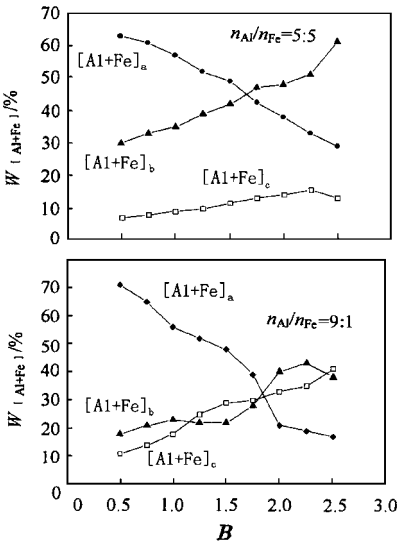


图 2 HPAFC 的形态分布与 B 值的关系

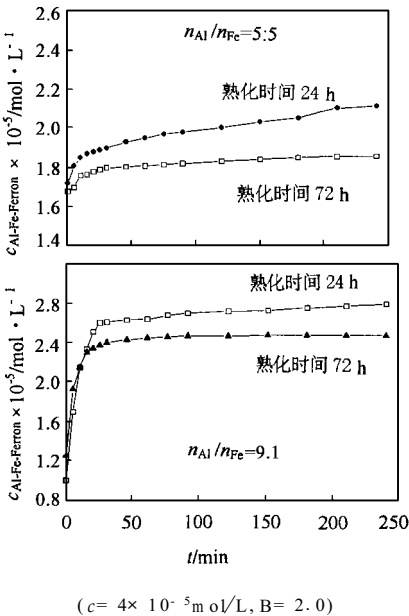


图 3 不同熟化时间下 HPAFC-Ferron 反应曲线

3 羟基聚合氯化铝铁形态转化规律

研究表明^[5]Al(Ⅲ)-Fe(Ⅲ)共存体系中既有铝铁各自的水解-聚合,又有铝铁交错水解-聚合,铝和铁的水解-聚合反应速度差异较大,且相互抑制,铁比铝具有强得多的水解-聚合活性。加碱聚合后生成羟基聚合铝、羟基聚合铁和羟基铝铁共聚物。

羟基聚合铝铁溶液的酸反滴定结果见图4,在HPAFC的酸反滴定曲线上,出现了一些不连续的锯齿形凸起,只有形态的突变才会有此现象。因此,可以推断HPAFC的形态转化特征是优势形态之间的转变。

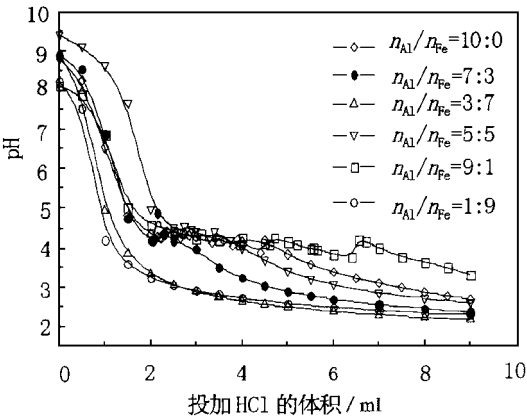


图4 连续酸返滴定曲线($c = 0.01 \text{ mol/L}$)

综合分析图2的结果,可以得出以下结论:HPAFC的形态转化取决于 B 、 $n_{\text{Al}}/n_{\text{Fe}}$ 值、熟化时间等因素。当 $B < 0.5$ 时,2类不同 $n_{\text{Al}}/n_{\text{Fe}}$ 的HPAFC均为 $[\text{Al} + \text{Fe}]_a$ 占绝对优势,可达60%以上。这是因为Al(Ⅲ)在 $B < 0.5$ 时,溶液中以单体或低聚体为主。当 $0.5 < B < 2.5$ 时,对 $n_{\text{Al}}/n_{\text{Fe}} = 9:1$ 的HPAFC由 $[\text{Al} + \text{Fe}]_a$ 占优转化为 $[\text{Al} + \text{Fe}]_b$ 占优,可达20%~40%;而 $n_{\text{Al}}/n_{\text{Fe}} = 5:5$ 的HPAFC却由 $[\text{Al} + \text{Fe}]_a$ 占优转化为 $[\text{Al} + \text{Fe}]_c$ 占优,可达35%~60%,而 $[\text{Al} + \text{Fe}]_b$ 不超过15%。随 B 值增加,Al(Ⅲ)、Fe(Ⅲ)在溶液中进一步水解,通过羟桥和氧桥联接生成中间过渡形态的高聚物。可见,铝铁比不同产生的形态转化差异非常明显。当 $B > 2.5$ 时, $[\text{Al} + \text{Fe}]_c$ 占优势。 $n_{\text{Al}}/n_{\text{Fe}}$ 值对形态转化的贡献在于随 $n_{\text{Al}}/n_{\text{Fe}}$ 值的减小,铁含量增多, $[\text{Al} + \text{Fe}]_a$ 和 $[\text{Al} + \text{Fe}]_c$ 趋于增加,而 $[\text{Al} + \text{Fe}]_b$ 减少。这是因为Fe(Ⅲ)水解速度快,可较快形成高聚物和溶胶并和Al(Ⅲ)形成共聚物。但却不能保持中间多核络合物的稳定。

在确定了 $n_{\text{Al}}/n_{\text{Fe}}$ 值和熟化条件后,羟基聚合氯化

铝铁的形态转化取决于碱化度 B 。

(1) $B < 0.5$ 时,相当于 $[\text{Al} + \text{Fe}]_a$,初始水解形态主要有单核羟基铝铁离子如 Al^{3+} 、 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 Fe^{3+} 、 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 等,并可能有二聚体如 $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 、 $\text{AlFe}(\text{OH})_2^{4+}$ 等。若滴碱的浓度过高或速度过快,就有可能在局部过碱化生成 $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{am})}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{am})}$ 之类的凝胶。初始局部生成的凝胶,在加热搅拌下会重新溶解。

水解生成的单体和二聚体随 B 的增大而进一步缩聚生成各种多核羟基聚合物,其间伴随Al(Ⅲ)和Fe(Ⅲ)交错水解-聚合所生成的铝铁共聚物,总体相当于 $[\text{Al} + \text{Fe}]_b$ 。

(2) $B = 0.5 \sim 2.5$,HPAFC形态分布的一大特点是:当 $n_{\text{Al}}/n_{\text{Fe}} > 5:5$ 后, $[\text{Al} + \text{Fe}]_c$ 溶胶和 $[\text{Al} + \text{Fe}]_b$ 逐渐占优,且能稳定存在。其主要原因是铝铁水解过程的相互抑制^[5]。 $B = 0.5 \sim 0.9$ 时,铝形态以线型低聚物为主,如 $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$ 、 $\text{Al}_4(\text{OH})_6^{6+}$ 等,其特征是聚合度低而电荷有所增长,而铁形态主要为多核络合物或高聚物,用 $[\text{Fe}_y(\text{OH})_w]^{(3y-w)+}$ 表示。聚合物中等而电荷较高,此时铝铁共聚物较少。 $B = 0.9 \sim 1.6$ 时,低聚物向高聚物发展,铝高聚物、铁高聚物及铝铁共聚物呈亚稳态共存。铝形态用 $[\text{Al}_x(\text{OH})_w]^{(3x-w)+}$ 表示。铁形态中有部分羟桥转化为氧桥,用 $[\text{Fe}_y\text{O}_2(\text{OH})_w]^{(3y-w-2z)+}$ 表示。铝铁共聚物增多,其形态可用 $[\text{Al}_x\text{Fe}_y(\text{OH})_w]^{(3x+3y-w)+}$ 表示。随着聚合和水解的继续,形态趋于转化为电荷低的高聚物。当 $B = 1.6 \sim 2.5$,铝高聚物形态以环状结构为主,并有部分羟桥转化为氧桥,易进一步聚合,以 $[\text{Al}_x\text{Fe}_y\text{O}_2(\text{OH})_w]^{(3x+3y-2z-w)+}$ 综合表示,共聚物结构稳定,难以解聚。

(3) $B > 2.5$,大部分转化为 $[\text{Al} + \text{Fe}]_c$ 接近于 $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_\infty$ 无定形凝胶和 $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_\infty$ 无定形凝胶。

参考文献:

- 1 Rengasany P and Oades J M. Interaction of monomeric and polymeric specie of metal ions with clay surface, IV, Mixed System of Aluminum (Ⅲ) and Iron(Ⅲ). Augt. J. Soil Res., 1979, 17: 141~153.
- 2 刘振儒等. Al(Ⅲ)和Fe(Ⅲ)共聚合及其混凝效果的研究. 环境科学学报, 1995, 15(1): 48~56.
- 3 吴钧等. 聚碱式氯化铝铁的结构及应用研究. 华东化工学院学报, 1992, 18(1): 119~123.
- 4 高宝玉等. 用煤矸石制备聚合氯化铝铁絮凝剂的研究. 环境科学, 1996, 17(4): 62~66.
- 5 胡勇有等. Al(Ⅲ)-Fe(Ⅲ)共存体系的水溶液化学特征. 华南理工大学学报, 1999, 27(7): 12~26.